



THÈSE

Pour obtenir le grade de
Docteur

Délivré par
**L'Institut International de l'Ingénierie de l'Eau et de
l'Environnement (2iE, Ouagadougou)**
et
L'Ecole Nationale Supérieure de Chimie de Montpellier

Préparée au sein de l'Ecole Doctorale Sciences Chimiques
Et des Unités de recherche
BioWooEB (Cirad), LBEB (2iE) et IEM

Spécialité : **Chimie et Physicochimie des matériaux**

Présentée par Simon EIBNER

**Pyrolyse flash de biomasse
lignocellulosique : comment catalyser la
désoxygénation au cours des mécanismes
primaires et secondaires ?**

Soutenue le 14 décembre 2015 devant le jury composé de

M Olivier BOUTIN, Pr., Université Aix Marseille	Rapporteur
M Claude MIRODATOS, DR CNRS, IRCELYon, Villeurbanne	Rapporteur
M Vasile HULEA, Pr. ENSCM, ICGM, Montpellier	Examineur
Mme Dorothee LAURENTI, Chercheuse, IRCELYon, Villeurbanne	Examinatrice
M Bruno GAGNEPAIN, Ingénieur, ADEME	Examineur
Mme Anne JULBE, DR CNRS, IEM, Montpellier	Directrice de thèse
M Joël BLIN, Chercheur, Cirad/2iE, Ouagadougou	Co-directeur de thèse
M François BROUST, Chercheur, Cirad, Montpellier	Co-encadrant



Remerciements

J'ai du mal à réaliser mais, ça y est, j'ai soutenu ma thèse. « Soulagé ? », « Oui, plutôt soulagé et heureux ». Je me souviens de ce que m'ont dit Anne, Joël et François pendant les derniers mois « il faut que tu racontes une histoire ». Quand on jette un œil aux manuscrits des anciens, c'est clair, linéaire, logique. J'ai pas mal de choses à dire pour écrire mon histoire, mais le plus difficile c'est de trouver une cohérence. Co-hé-rence. Sur ce point, je vous dois beaucoup et je tiens à vous remercier pour tous les conseils que vous m'avez donnés et pour votre patience au cours de ces trois dernières années.

Merci aux membres du jury pour leurs retours constructifs ainsi qu'à l'ADEME et au Cirad qui ont financé cette thèse.

En écrivant ces mots, je pense à Kim, Elias et Marion qui ont parcouru la « dernière ligne droite » en même temps que moi. Comme le dirait un acteur célèbre : « Et voilà, on a les droits ! ». Il ne me reste plus qu'à souhaiter bonne chance à la relève : Brice, Miguel, Aristide, Gwendal, Lucélia, Maira, Adrien, Eric Serges, Paul Alain, Teerasak...

Merci à Jérémy, Ghislaine et Eric pour leurs coups de main du quotidien ainsi qu'à Anthony, Sarah, Sébastien, Bruno et Nathalie pour leur bonne humeur et leur humour. Du côté de l'EM, merci à Martin.

Je veux aussi remercier Zineb qui a fait un super stage. Je te dois une bonne partie du chapitre 3 !

Du côté de Ouagadougou, je souhaite une très bonne continuation à Odilon, Igor, Séverin, Sayon, Yohan, Augustin et Tizane. C'était un plaisir de travailler avec vous.

Merci aux lyonnais Alexandre, Dorothée, Claude, Christophe, Chantal et Manu pour votre accueil et pour votre aide.

Pour finir, je veux remercier mes parents, mes sœurs, mes cousins ainsi que les amis rencontrés en France et au Burkina Faso pour leurs encouragements et leur soutien.

Enfin, je remercie Clara pour sa patience, son sourire, sa joie de vivre et pour avoir cru en moi jusqu'au bout.

Résumé

Pyrolyse flash de biomasse lignocellulosique : comment catalyser la désoxygénation au cours des mécanismes primaires et secondaires ?

La pyrolyse flash est un procédé attrayant pour convertir la biomasse lignocellulosique en bio-huiles, intermédiaires énergétiques potentiellement valorisables en biocarburants et/ou intermédiaires chimiques. L'émergence d'une telle filière requiert la mise au point d'une stratégie catalytique efficace et innovante qui permette de diminuer la teneur en oxygène des bio-huiles. Notre démarche a consisté à tester si l'imprégnation d'un précurseur catalytique dans la biomasse permet d'agir sur les mécanismes primaires afin de favoriser la désoxygénation. Puis, nous avons cherché à favoriser le craquage catalytique des vapeurs de pyrolyse en utilisant un catalyseur hétérogène.

Nos travaux montrent que la pyrolyse de biomasse imprégnée avec des sels de nitrates - Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn et Ce - favorise principalement la dépolymérisation de la cellulose aux dépens de sa fragmentation. En outre, la présence d'anions nitrate catalyse la formation d'anhydrosaccharides déshydratés, employés pour synthétiser des molécules complexes. Après pyrolyse, un support carboné contenant des nanoparticules métalliques est obtenu et peut être valorisé pour catalyser la désoxygénation de molécules modèles en phase vapeur. Néanmoins, l'activité catalytique de ces charbons est limitée par leur faible surface spécifique, comme le montre la comparaison avec un charbon actif commercial contenant des nanoparticules métalliques. Parmi les métaux testés, le catalyseur à base de cérine s'avère très efficace pour réduire l'acidité des bio-huiles et catalyser la formation de dérivés phénoliques. De plus, ce catalyseur de craquage catalytique permet de réduire la teneur en oxygène de l'huile de pyrolyse et d'augmenter sa densité énergétique. Ce résultat encourageant suggère que le craquage catalytique pourrait être mis en œuvre en complément de l'hydrodésoxygénation dans une filière de production de biocarburants. Cette alternative permet de réduire le coût de l'hydrodésoxygénation et notamment la consommation de dihydrogène.

Summary

Flash pyrolysis of lignocellulosic biomass: is it possible to catalyse deoxygenation reactions during primary or secondary mechanisms?

Flash pyrolysis of biomass is seen as a new way to produce bio-oils which can be converted to biofuels and chemicals. However, development of such pyrolysis processes requires implementation of an efficient and innovative catalytic strategy to deoxygenate bio-oils. Pyrolysis mechanisms involve both biomass degradation reactions - primary mechanisms - and gas phase reactions - secondary mechanisms -. As a consequence, our work has been directed along two research lines. First, we tested whether impregnating a catalyst precursor in the biomass can act on the primary pyrolysis mechanisms in order to promote deoxygenation. Then we sought to enhance the catalytic cracking of pyrolysis vapours using a heterogeneous catalyst.

Pyrolysis experiments of impregnated biomass show that metal nitrate salts - Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn and Ce – mainly enhance cellulose depolymerisation at the expense of its fragmentation. Moreover, nitrate anions inserted in biomass promote the production of dehydrated anhydrosugars which can be used to synthesize value-added molecules. Pyrolysis of impregnated biomass also results in the formation of a catalytically active charcoal containing metal nanoparticles. Those charcoals were successfully employed to catalyse the deoxygenation of model vapour phase compounds. However, it was found that the catalytic activity of these charcoals was limited by their low specific surface area, in comparison with the measured performance measured for commercially available activated charcoal containing metal nanoparticles. Among the tested metals, the ceria-based catalyst was found both to efficiently reduce bio-oil acidity and to enhance phenol yields. Additionally, this catalytic cracking catalyst reduces the oxygen content in the pyrolysis bio-oil and increases its heating value. This encouraging result suggests that catalytic vapour cracking could be integrated in a hydrodeoxygenation-based process to produce biofuels. This option should reduce the cost of hydrodeoxygenation and in particular the hydrogen consumption.

Liste des abréviations

5-HMF	5-hydroxymethylfurfural
5-MF	5-methylfurfural
AA	Acide acétique
AIE	Agence Internationale de l'Energie
ATG	Analyse thermo gravimétrique
Cirad	Centre de coopération internationale en recherche agronomique pour le développement
DGP	1,4 :3,6-Dianhydro- α -D-glucopyranose
C _{norit}	Charbon actif Norit
C _{pyro}	Charbon de pyrolyse
DRX	Diffraction aux rayons X
dTG	Dérivée de la perte de masse mesurée en ATG
EDX	Analyse dispersive en énergie
FAU	Faujasite (aussi notée Y)
FCC	Fluid Catalytic craking
FID	Détecteur à ionisation de flamme
GC-MS	Chromatographe en phase gazeuse couplé à un spectromètre de masse
GPC	Chromatographie par perméation de gel (ou chromatographie d'exclusion stérique)
HDO	Hydrodésoxygénation
HDS	Hydrodésulfuration
HRTEM	Microscope électronique en transmission à haute résolution
HSAB	Hard and Soft Acids and Bases
ICP-AES	Spectrométrie par torche à plasma couple à un spectromètre à émission atomique
ICP-MS	Spectromètre par torche à plasma couplé à un spectromètre de masse
IEM	Institut Européen des Membranes
IRCELyon	Institut de recherches sur la catalyse et l'environnement de Lyon
LAC	1-hydroxy, (1R)-3,6-dioxabicyclo[3.2.1]octan-2-one
LHSV	Vitesse Spatiale Horaire Liquide Volumique (Liquid hourly space velocity)
MCM-41	Mobil Composition of Matter 41
MFI	Mobil Five zeolite
NIST	National Institute of Standards and Technology
NREL	National renewable energy laboratory
PCI	Pouvoir calorifique inférieur
PCS	Pouvoir calorifique supérieur
SCA-CNRS	Service Central Analyse du Centre National de la Recherche Scientifique
SIM	Selected ion monitoring
STEM	Microscope électronique à balayage par transmission
TEM	Microscope électronique en transmission
Tep	Tonne équivalent pétrole
THF	Tétrahydrofurane
UM2	Université Montpellier 2
WHSV	Vitesse spatiale horaire massique (weight hourly space velocity)
XPS	Spectrométrie des photoélectrons X
ZSM-5	Zeolite socony mobil 5

Nomenclature

2θ	Angle de Bragg	°
a	Coefficient stœchiométrique de déshydratation	mol
$a_{GC-MS, i}$	Coefficient directeur de la droite de calibration de l'espèce i en GC-MS	sans unité
A_P	Aire du produit P déterminée par chromatographie gazeuse	
A_R	Aire du réactif R déterminée par chromatographie gazeuse	
b	Coefficient stœchiométrique de décarboxylation	mol
$b_{GC-MS, i}$	Ordonnée à l'origine de la droite de calibration de l'espèce i en GC-MS	sans unité
c	Concentration massique	kg/m ³
C_R	Taux de conversion du réactif R	kg/kg
d	Durée de vie du catalyseur	h
e	Exponentielle de base e	
e_f	Epaisseur de film de la colonne capillaire	m
$E_{K\alpha}$	Energie de la raie d'émission $K\alpha$	J
h	Coefficient stœchiométrique de H_2	mol
H	Hauteur	m
$I_{craquage}$	Intensité du craquage catalytique	mol/mol
K	Coût unitaire	€/T
K_S	Constante de Scherrer	sans unité
l	Largeur	m
L	Longueur	m
L_v	Enthalpie de vaporisation massique	MJ/kg
\dot{m}	Débit massique	kg/h
m	Masse	kg
M	Masse molaire ou masse atomique	kg/mol
\varnothing	Diamètre	m
\dot{P}	Coût des charges variables	€/h
P	Pression	Pa
$p(M_1, M_2)$	Proportion d'espèces possédant une masse molaire comprise entre M_1 et M_2	%
P_{th}	Puissance thermique	W
r_H	Rayon hydraulique	m
S_0	Surface spécifique	m ² /g
S_p	Sélectivité envers le produit P	%
T	Température	°C ou K
t	Temps	h
t_c	Taille des cristallites	m
V	Volume	m ³
V_P	Volume poreux	m ³
\dot{V}	Débit volumique	m ³ /h
x	Fraction massique	kg/kg
α	Fraction volumique	m ³ /m ³
α_{Ch}	Coefficient de la corrélation de Channiwala	MJ/kg
β	Largeur intégrale	rad
β_{Ch}	Coefficient de la corrélation de Channiwala	MJ/kg
γ_{Ch}	Coefficient de la corrélation de Channiwala	MJ/kg
η	Rendement massique (la base de calcul est précisée au cas par cas)	kg/kg
λ	Longueur d'onde monochromatique	m
τ	Temps caractéristique	h ou s

Table des matières

Remerciements	3
Résumé.....	5
Summary	5
Liste des abréviations	7
Nomenclature	8
Introduction générale.....	15
Chapitre 1 Etude bibliographique.....	19
I. Conversion thermochimique de la biomasse végétale	19
1. La biomasse végétale.....	19
2. Procédés de conversion thermochimiques	25
II. Production de bio-huiles par pyrolyse flash.....	28
1. Le réacteur de pyrolyse flash à lit fluidisé	28
2. Conditions opératoires de la pyrolyse flash	30
3. Propriétés physico-chimiques et compositions chimiques des bio-huiles.....	31
4. Valorisation des bio-huiles	34
III. Etat de l'art des procédés de désoxygénation des bio-huiles.....	36
1. Procédés de désoxygénation des bio-huiles	36
2. Catalyseurs de craquage catalytique.....	39
IV. Vers la catalyse des mécanismes primaires de pyrolyse.....	42
1. Distinguer les mécanismes primaires et secondaires de pyrolyse	42
2. Pyrolyse de biomasse imprégnée : vers la catalyse des mécanismes primaires.....	47
V. Positionnement du sujet de thèse	50
Chapitre 2 Matériel et Méthodes	55
I. Préparation des matériaux catalytiques	55
1. Préparation de la biomasse imprégnée	55
2. Préparation de catalyseurs supportés sur charbons actifs	57
II. Réacteurs de pyrolyse	58
1. Réacteur tubulaire à lit fixe	58
2. Réacteur à lit fluidisé	61
3. Analyse thermogravimétrique.....	66
III. Conversion de molécules modèles sur lit fixe catalytique	67
1. Schéma et principe de fonctionnement	67

2. Protocole expérimental	68
IV. Caractérisation de la biomasse et des produits de pyrolyse	69
1. Caractérisation des solides : biomasse et charbon	69
2. Analyse des bio-huiles	73
3. Analyse des gaz : chromatographie en phase gazeuse et analyseur de combustion	79
Chapitre 3 Effet catalytique de sels métalliques imprégnés dans la biomasse sur les mécanismes primaires de pyrolyse flash	85
I. Caractérisation des biomasses imprégnées avec des sels de nitrates métalliques	86
II. Comportement thermique de biomasse imprégnée avec des sels de nitrate en ATG	89
1. Etat de l'art : décomposition thermique des sels de nitrate	89
2. Comportement thermique de la biomasse imprégnée : influence des produits de décomposition des nitrates	90
III. Pyrolyse de biomasse imprégnée en lit fixe : effet catalytique des sels de nitrates sur les mécanismes primaires	93
1. Influence des sels de nitrates imprégnés sur les rendements de pyrolyse	93
2. Décomposition des sels de nitrates au sein des charbons de pyrolyse	96
3. Influence de la nature du précurseur catalytique sur les mécanismes primaires de dépolymérisation et de fragmentation	101
4. Conclusion partielle	106
IV. Pyrolyse de biomasse imprégnée en lit fluidisé	107
1. Imprégnations complémentaires	107
2. Effet catalytique des sels imprégnés sur les mécanismes de pyrolyse	108
3. Influence des sels métalliques imprégnés sur la désoxygénation de la fraction organique des bio-huiles	118
V. Conclusion	119
Chapitre 4 Craquage catalytique des vapeurs de pyrolyse flash sur catalyseur supporté sur charbon	123
I. Caractérisation des catalyseurs	124
II. Conversion catalytique de molécules modèles	130
1. Conversion de l'acide acétique	130
2. Conversion du guaiacol	135
3. Conclusion partielle	140
III. Conversion catalytique de vapeurs de pyrolyse générées dans un réacteur à lit fluidisé	141
1. Rendements des essais de craquage catalytique	141
2. Influence du catalyseur sur la désoxygénation de la fraction organique	143

3. Influence du catalyseur sur la composition des bio-huiles	145
IV. Conclusion	153
Chapitre 5 Etude de faisabilité de l'intégration du craquage catalytique dans la filière d'hydrodésoxygénation des bio-huiles pour produire des biocarburants.....	157
I. Description de la filière de référence et de la filière intégrant le craquage catalytique	158
1. Présentation de la filière de référence.....	158
2. Présentation de la filière intégrant le craquage catalytique	159
II. Modélisation de l'intégration du craquage catalytique dans une filière de production de biocarburants	161
1. Cadre de l'étude	161
2. Modélisation des flux de matières	161
3. Evaluation économique des deux filières.....	166
III. Proposition d'une méthode de détermination des conditions de viabilité d'une filière intégrant le craquage catalytique	171
1. Présentation de la méthode.....	171
2. Exemples d'application.....	171
3. Application de la méthode à des cas extrapolés	175
IV. Conclusion	176
Conclusion générale et perspectives	179
Références bibliographiques.....	183
Annexe A : Les réacteurs de pyrolyse flash à cône rotatif et de pyrolyse ablative	195
Annexe B : Méthode de construction des courbes de niveaux de densité énergétique sur un diagramme de Van Krevelen.....	196
Annexe C : Structure cristalline et activité catalytique des zéolithes.....	198
Annexe D : Détermination du temps de séjour des vapeurs de pyrolyse dans le réacteur à lit fluidisé	199
Annexe E : Dimensionnement de l'étage de condensation en sortie du réacteur lit fluidisé : différentes configurations	200
Annexe F : Comparaison des caractéristiques des réacteurs de pyrolyse à lit fixe et à lit fluidisé ..	203
Annexe G : Détermination du taux de récupération des métaux dans les charbons par pyrolyse de biomasse imprégnée	204
Annexe H : Identification du LAC à partir de son spectre MS	205
Annexe I : Détermination des taux de conversion de l'acide acétique et du guaiacol en présence de zéolithes	206
Annexe J : Détermination du taux de conversion de l'acide acétique avec les catalyseurs Ce/C_{norit} et Mn/C_{norit} : influence de la température.....	207

Annexe K : Essai complémentaire de désorption des espèces piégées dans le catalyseur Ce/C_{norit} après un essai de craquage catalytique	208
Annexe L : Méthode de calcul du coût de l'HDO (K_{HDO}).....	209
Liste des figures.....	211
Liste des tableaux.....	217
Liste des équations.....	219

Introduction générale

Introduction générale

Depuis le XIX^{ème} siècle, la découverte de technologies permettant de transformer l'énergie thermique en énergie utile, telles que les machines à vapeurs [1], a contribué au développement rapide des sociétés et à l'émergence de l'industrialisation [2]. Néanmoins, cette période de développement économique intense a eu lieu au prix d'un accroissement considérable de la consommation de ressources naturelles, majoritairement d'origine fossile. La très forte dépendance à ces ressources fossiles est plus que jamais d'actualité puisque d'après l'AIE¹ [3], la production mondiale de pétrole, de charbon et de gaz atteignait, en 2012, respectivement 4,2 Gtep, 3,9 Gtep et 2,8 Gtep. En comparaison, l'énergie électrique - d'origine hydraulique et nucléaire - et les énergies renouvelables représentaient cette même année respectivement 1,0 Gtep et 1,4 Gtep. Enfin, en l'absence de prises de décisions contraignantes et de mise en place de réglementations, la consommation énergétique mondiale pourrait être multipliée par deux à l'horizon 2050 [3] avec un recours massif aux énergies fossiles - tels que le charbon [4] et les hydrocarbures non conventionnels [5] - au nucléaire et aux énergies renouvelables [6]. Il est aujourd'hui clairement établi qu'une consommation de ressources fossiles aussi importante n'est pas viable à long terme et que celle-ci a et aura des conséquences environnementales [7, 8], sociétales [8-10], économiques [11, 12] et géopolitiques [9, 10, 12-14] majeures.

A la veille de la conférence COP 21, les gouvernements du monde entier annoncent un à un leurs engagements en terme de réduction des émissions de gaz à effet de serre. Néanmoins, cette volonté affichée de réduire les impacts sur le dérèglement climatique mènera-t-elle à un consensus permettant de maintenir l'évolution de la température moyenne à la surface terrestre au niveau « acceptable » de +2°C [15, 16] ?

Quelle que soit la réponse politique apportée à cette question, le développement des énergies renouvelables semble incontournable pour amorcer la transition énergétique [3]. Ces dernières années, la production d'énergie renouvelable d'origine éolienne et solaire a augmentée de manière fulgurante, notamment en Allemagne² [17]. Néanmoins, comme le souligne un rapport récent de l'Académie des Technologies, le développement de ces énergies renouvelables [18], qui sont par nature intermittentes, ne peuvent répondre que partiellement aux besoins énergétiques. Dans ce contexte, la biomasse présente l'avantage d'être une source d'énergie renouvelable et non intermittente qui, de plus, est considérée comme neutre du point de vue des émissions de gaz à effet de serre puisque les émissions de CO₂ qu'elle occasionne sont compensées par le CO₂ capté par la biomasse au cours de sa croissance. La biomasse est utilisée avant tout pour produire de la chaleur par combustion [3]. Cependant, les technologies évoluent rapidement ce qui laisse entrevoir de nombreuses applications futures notamment pour la production à grande échelle de biogaz, de biocarburants et d'électricité [19-21].

Dans le domaine des biocarburants, la biomasse est largement utilisée pour produire des glucides (saccharose et amidon) et des lipides (triglycérides) à travers les filières céréalières, sucrières et

¹ Agence Internationale de l'Energie

² En Allemagne, entre 1996 et 2006, la production d'électricité d'origine solaire et éolienne a augmenté respectivement de +60% et de +30%

oléagineuses [22]. Les glucides peuvent être convertis en bioéthanol et mélangés à l'essence alors que les lipides sont utilisés directement en substitution du gasoil ou pour produire du biodiesel et du biokérosène par transestérification. Néanmoins, le potentiel de ces filières biocarburants, dites de 1^{ère} génération, est limité par le fait que seule une faible proportion de la biomasse est valorisable ce qui limite notamment les rendements.

C'est dans ce contexte qu'ont été développées les filières de 2^{ème} génération qui permettent de valoriser la biomasse lignocellulosique (bois, graminées...) ainsi que les résidus agricoles (pailles, bagasse de canne à sucre...). Ces procédés de conversion de la biomasse peuvent être de nature thermochimique ou biochimique. La voie biochimique requiert de séparer la lignine de l'holocellulose par explosion de la biomasse à la vapeur d'eau. Les polysaccharides - cellulose et hémicellulose - ainsi isolés subissent ensuite une étape de dépolymérisation sous l'action de micro-organismes pour fournir des sucres (C6 et C5) qui sont ensuite convertis en bioéthanol de 2^{ème} génération par fermentation alcoolique. A l'inverse, la voie thermochimique permet de convertir l'intégralité de la biomasse à température élevée et sous atmosphère contrôlée. Parmi les procédés thermochimiques existants, la pyrolyse flash permet de produire un biocombustible liquide - appelé huile de pyrolyse ou bio-huile - qui peut être utilisé notamment pour produire des biocarburants et des molécules intermédiaires pour la chimie. Néanmoins, pour envisager une substitution partielle aux carburants conventionnels par des bio-huiles, il est nécessaire de réduire leur teneur en oxygène en ayant recours à la catalyse.

L'objectif de cette étude est de déterminer quels mécanismes de pyrolyse permettent de réduire la teneur en oxygène des bio-huiles obtenues par pyrolyse flash.

Pour répondre à cet objectif, nos travaux de thèse se décomposent en cinq chapitres :

Dans le **chapitre 1**, nous présentons en détails le procédé de pyrolyse flash ainsi que les propriétés physico-chimiques des bio-huiles. Puis, en nous appuyant sur un état de l'art des mécanismes de pyrolyse, nous présentons les différentes stratégies catalytiques qui permettent d'influencer ces mécanismes afin d'améliorer la qualité des bio-huiles.

Le **chapitre 2** est consacré à la description des dispositifs expérimentaux employés pour étudier la pyrolyse de la biomasse ainsi qu'aux méthodes d'analyse mises en œuvre pour caractériser les produits de pyrolyse et les différents matériaux catalytiques.

Dans les **chapitres 3 et 4**, nous évaluons le potentiel de deux voies catalytiques dans l'optique d'améliorer la qualité des bio-huiles. Plus particulièrement, dans le **chapitre 3**, nous cherchons à déterminer si cet objectif peut être atteint en insérant des précurseurs catalytiques métalliques dans la biomasse. L'un des points notables de ce chapitre est que la production de bio-huile va de pair avec la formation d'un charbon contenant des métaux. Ce dernier peut être considéré comme un catalyseur hétérogène dont les performances sont comparées, dans le **chapitre 4**, à celles d'un charbon actif commercial afin de convertir des vapeurs de pyrolyse.

Enfin, dans le **chapitre 5**, nous cherchons à évaluer la faisabilité de l'intégration des voies catalytiques, décrites aux **chapitres 3 et 4**, à une filière de production de biocarburants de 2^{ème} génération.

Chapitre 1

Etude bibliographique

Chapitre 1 Etude bibliographique

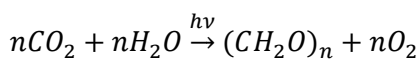
La valorisation de la biomasse végétale apparaît comme une alternative pour répondre à nos besoins croissants en énergie primaire tout en limitant les émissions de gaz à effet de serre. En particulier, la valorisation de la biomasse lignocellulosique représente un enjeu considérable puisqu'il s'agit d'une ressource qui peut être convertie en intégralité dans les procédés thermochimiques. Bien que la production de chaleur par combustion soit la voie de valorisation de la biomasse lignocellulosique la plus répandue, de nombreux procédés thermochimiques, permettant de produire des biocombustibles - solides, liquides ou gazeux - se développent et atteignent, dans certains cas, un niveau de maturité industriel. Parmi ces procédés thermochimiques, la pyrolyse flash est mise en œuvre pour convertir la biomasse en huile de pyrolyse, un liquide organique - d'aspect similaire à celui du pétrole – qui peut être utilisé pour synthétiser des biocarburants de 2^{ème} génération.

I. Conversion thermochimique de la biomasse végétale

1. La biomasse végétale

a. Introduction

La biomasse végétale désigne l'ensemble des espèces vivantes appartenant au règne des plantes. Celles-ci sont capables de synthétiser la matière organique par photosynthèse à partir d'eau, de dioxyde de carbone et d'énergie lumineuse fournie par le Soleil selon l'équation 1.



Équation 1 Equation chimique de la photosynthèse

Etant donné que l'énergie fournie par le Soleil est inépuisable (du moins, à l'échelle de l'Humanité), la biomasse végétale est considérée comme une ressource renouvelable. Néanmoins, la répartition géographique de la biomasse végétale est inégale puisqu'elle dépend des ressources hydriques locales. Dans l'hypothèse d'une gestion durable de la ressource, l'exploitation de la biomasse végétale est considérée comme neutre vis-à-vis des émissions de CO₂ car le CO₂ émis est réabsorbé par les végétaux lors de la photosynthèse.

En 2012, la biomasse végétale représentait 10% de la demande mondiale en énergie primaire qui s'élevait à 13,3Gtep³ [3]. Les chiffres révèlent des disparités importantes entre les utilisations de la biomasse au Nord et au Sud. En effet, dans le monde, sur 1344Mtep de biomasse consommée, plus de la moitié – soit 758Mtep – est utilisée de manière traditionnelle⁴ [3].

Dans le cas de l'Afrique de l'Ouest⁵, la consommation d'énergie primaire s'élevait en 2012 à 56Mtep (soit 0,4% de la demande mondiale en énergie primaire) dont plus de 70% provenait de la

³ Les données relatives à la production d'énergie primaire sont exprimées en « tonne équivalent pétrole » (tep). Ces données datent de 2012 et proviennent du rapport de l'Agence Internationale de l'Energie (AIE, rapport 2014).

⁴ Selon l'AIE, l'« utilisation traditionnelle de biomasse » se réfère à des technologies sommaires, telles que le « feu à trois pierres ».

⁵ Afrique de l'Ouest hors Nigéria.

combustion de la biomasse dans des installations qui possèdent de très mauvais rendements thermiques [3]. L'utilisation de la biomasse comme principale source d'énergie n'est pas sans conséquence sur l'environnement puisque dans les régions sahéliennes, la consommation de bois de feu - pour cuisiner les aliments - et l'une des causes principales de la déforestation.

A l'inverse, dans les pays du Nord, les usages et les technologies sont sensiblement différents. En effet, la biomasse est principalement utilisée pour subvenir aux besoins en chaleur et en électricité. Cependant, les rendements thermiques des unités de combustion - poêle à bois, chaudière à lit fluidisé - sont bien meilleurs que les installations traditionnelles. De plus, de nouveaux procédés de conversion - physico-chimiques, biochimiques et thermochimiques - se développent pour produire notamment des biocarburants [19, 23]. Les filières physico-chimiques et biochimiques peuvent être mises à profit pour produire des biocarburants de 1^{ère} génération et de 2^{ème} génération. Cependant, nous limiterons notre propos aux filières thermochimiques qui permettent de valoriser l'intégralité de la biomasse lignocellulosique.

b. Structure chimique de la biomasse lignocellulosique

La biomasse lignocellulosique désigne l'ensemble de la biomasse végétale contenant de la lignine. Elle regroupe les gymnospermes - ou résineux - (sapins, pins, cyprès...), les angiospermes monocotylédones (palmiers, bananiers, graminés...) et les angiospermes dicotylédones - ou feuillus - (eucalyptus, hêtre, châtaigner...). Dans le cas de filières thermochimiques, les biomasses valorisées sont principalement les produits et sous-produits de la sylviculture (déchets de scierie, branches, bûches...), les résidus agricoles (pailles, bagasses...) ainsi que de la biomasse issue de cultures dédiées (taillis à courte rotation...).

La biomasse lignocellulosique est principalement constituée de l'holocellulose - cellulose et hémicellulose - et de la lignine. De plus, elle contient des extractibles et des espèces inorganiques⁶ (figure 1). Le terme « cendre » est souvent employé pour désigner les inorganiques, cependant, ces deux termes ne sont pas rigoureusement équivalents. En effet, les cendres désignent le résidu de combustion, c'est-à-dire, les inorganiques sous forme oxydées.

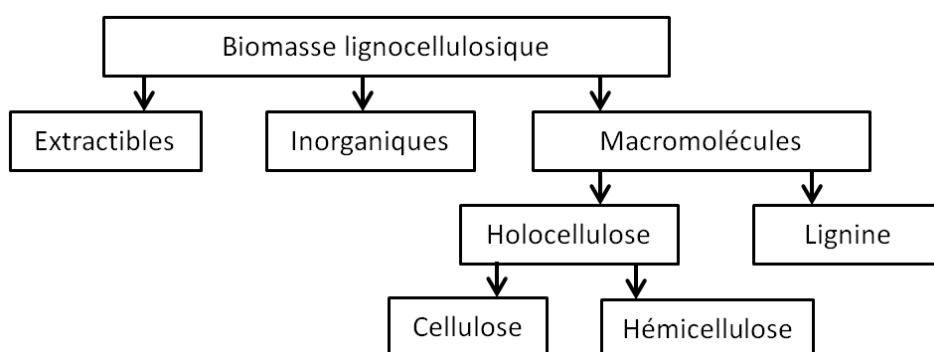


Figure 1 Représentation schématisée des constituants de la biomasse lignocellulosique (adaptée de [24]).

⁶ Les inorganiques sont nécessaires à la croissance de la plante.

Les teneurs en cellulose, en hémicellulose, en lignine, en cendres et en extractibles de cinq biomasses lignocellulosiques sont données dans le tableau 1. Nous pouvons remarquer que les teneurs en cellulose, en hémicellulose et en lignine varient fortement d'une biomasse à une autre. La teneur en cendres des feuillus - eucalyptus, hêtre - et des résineux - pin - est généralement assez faible ($\approx 1\%$). A l'inverse les résidus agricoles, tels que la paille de blé, possèdent de fortes teneurs en cendres [25].

	Eucalyptus	Hêtre	Pin	Bagasse de canne à sucre	Paille de blé
Extractibles (%)	2,1	0,2	-	1,6	-
Lignine (%)	36,3	27,5	25,9	28,7	22
Hémicellulose (%)	27,7	33,0	20,5	48,5	36
Cellulose (%)	33,9	39,2	41,7	21,0	38
Cendres (%)	0,6	1,2	0,3	1,2	4,4
C (%)	51,6	57,3	51,3	51,5	43,1
H (%)	5,5	5,5	6,0	5,5	6,2
N (%)	<0,3	<0,3	0,1	<0,3	-
O(%)	43,0	37,3	42,3	42,9	45,9

Tableau 1 Analyses élémentaires et teneurs massiques en cellulose, en hémicellulose, en lignine, en extractibles et en cendres dans l'eucalyptus, le hêtre, le pin, la bagasse de canne à sucre et la paille de blé (d'après [26-29]).

Les parois cellulaires sont composées de fibrilles elles-mêmes constituées de la cellulose, de l'hémicellulose et de la lignine. La lignine confère à la biomasse ses propriétés mécaniques, c'est grâce à la lignine que la hauteur de certains arbres peut atteindre jusqu'à 100m [24]. De plus, ce polymère protège les plantes des attaques microbiennes et fongiques. L'organisation spatiale des macromolécules dans la biomasse lignocellulosique est illustrée sur la figure 2.

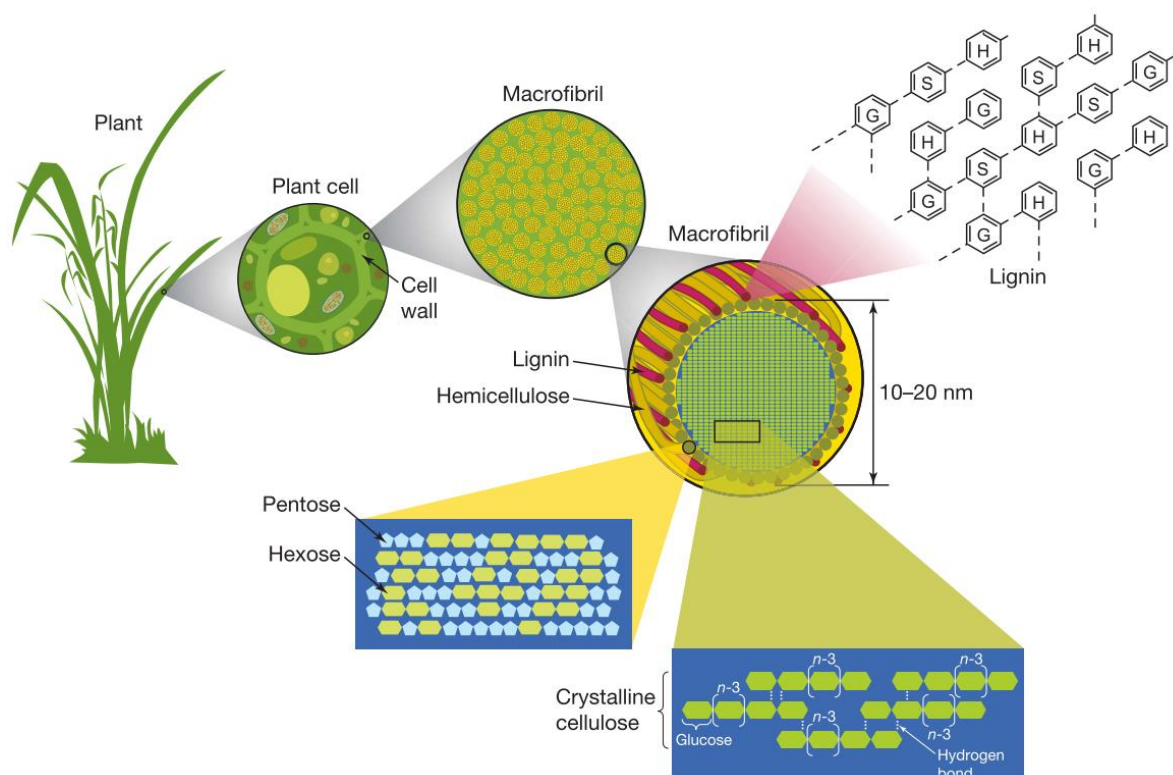


Figure 2 Structure chimique de la biomasse lignocellulosique (adaptée de [30])

i. La cellulose

La cellulose est le polymère le plus abondant sur Terre. C'est un polysaccharide constitué d'une chaîne linéaire de plusieurs milliers d'unités de cellobiose⁷, un dimère lui-même formé de deux unités de β -D-glucopyranose liés par une liaison glycosidique $\beta 1 \rightarrow 4$ [24] (figure 3). La formule brute de la cellulose est $(C_6H_{10}O_5)_n$.

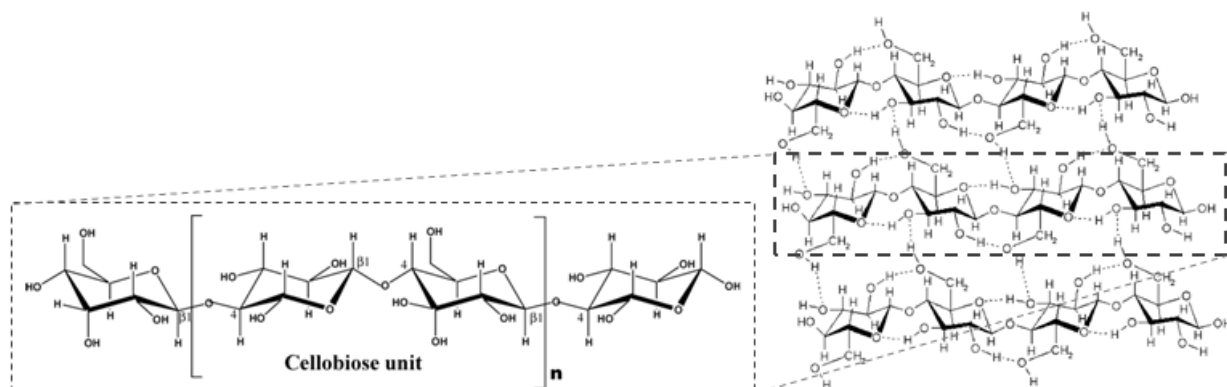


Figure 3 A gauche : structure chimique de la cellulose à partir d'unités de cellobiose (d'après [31]). A droite : représentation schématique de la cellulose cristalline stabilisée à partir de liaisons hydrogènes entre les groupements hydroxyles (d'après [32])

Les liaisons hydrogène qui se forment entre les liaisons hydroxyles sont à l'origine de la structure cristalline de la cellulose représentée sur les figures 2 et 3 [24]. D'après Collard, la cellulose cristalline représente respectivement 78% et 83% de la cellulose de l'*eucalyptus camaldulensis* et du hêtre [26]. Cette structure est plus stable que la cellulose amorphe. Cependant, la cristallinité diminue en milieu acide et sous l'effet de la température [26].

ii. L'hémicellulose

L'hémicellulose - ou polyose - est un polysaccharide hétérogène ramifié. Le degré de polymérisation de l'hémicellulose est plus faible que celui de la cellulose ($DP \approx 150$) [24]. L'hémicellulose est principalement constituée des unités pentoses, hexoses, acides uroniques et désoxy-hexoses détaillées sur la figure 4.

⁷ Le degré de polymérisation de la cellulose est compris entre 7000 et 15000.

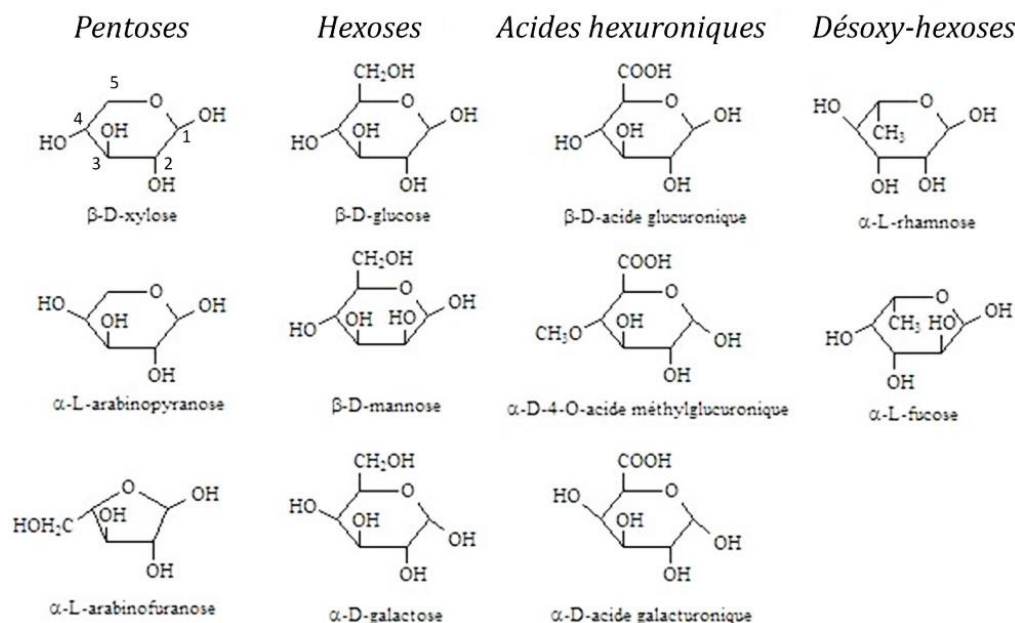


Figure 4 Unités pentoses, hexoses, acides uroniques et désoxy-hexoses qui constituent l'hémicellulose (d'après [24]).

La structure de l'hémicellulose varie en fonction des espèces végétales. En effet, l'hémicellulose des résineux est constituée principalement de mannane - formée à partir d'unités β-D-mannose - alors que l'hémicellulose des feuillus est majoritairement composée de xylane constitué d'unités β-D-xylose reliées par des liaisons β1→4 [24]. De plus, les ramifications de l'hémicellulose sont composées d'unités β-D-glucose, α-D-galactose et α-L-arabinose - en conformation furane ou pyrane - ou d'acide-α-D-4-O-méthylglucuronique. Enfin, la plupart des groupements hydroxyles en C2 et en C3 sont substitués par des groupements acétyle comme le montre la figure 5 [24].

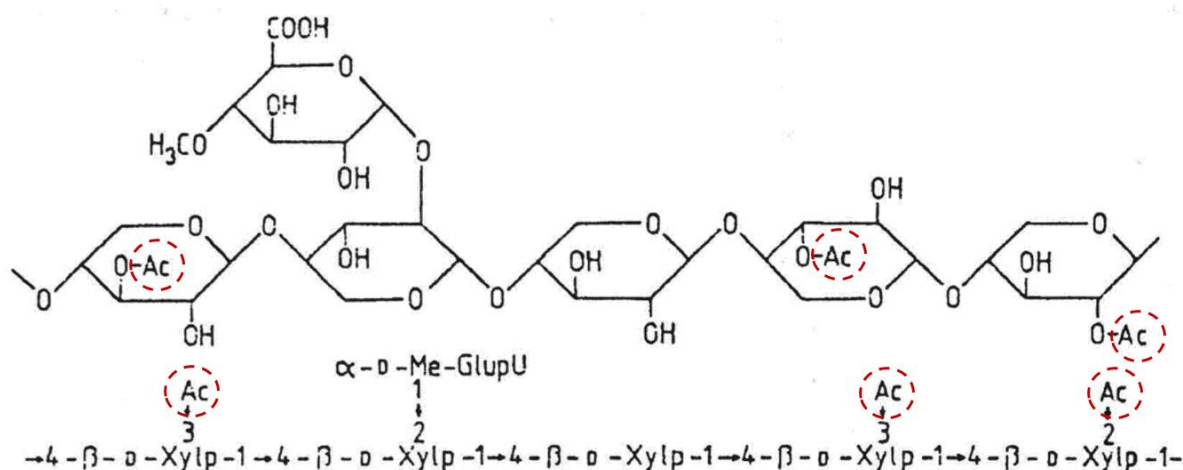


Figure 5 Structure chimique de l'hémicellulose des feuillus constituée d'une chaîne principale de β-D-xylose et ramifiée par des groupements acétyle (entourés en rouge) et acide-α-D-4-O-méthylglucuronique (d'après [24]).

iii. La lignine

La lignine est le second polymère le plus abondant sur Terre – derrière la cellulose - et représente de 20% à 40% de la biomasse lignocellulosique. Chimiquement, la lignine est constituée de trois monomères (ou monolignols) - l'alcool coumarylique, l'alcool coniférylique et l'alcool synapylique -

reliés entre eux par des liaisons éthers ou carbone-carbone [33, 34]. Les monolignols sont des phénols substitués en 4 par un groupement 3-hydroxy-1-propényle. La lignine est dite de type H (p-hydroxyphényl) lorsque le monolignol n'est pas substitué par une fonction méthoxy. En revanche la lignine est dite de type G (guaiacyl) ou de type S (syringyl) lorsque le cycle aromatique contient respectivement une ou deux fonctions méthoxy en position 2 et/ou 6 (figure 6).

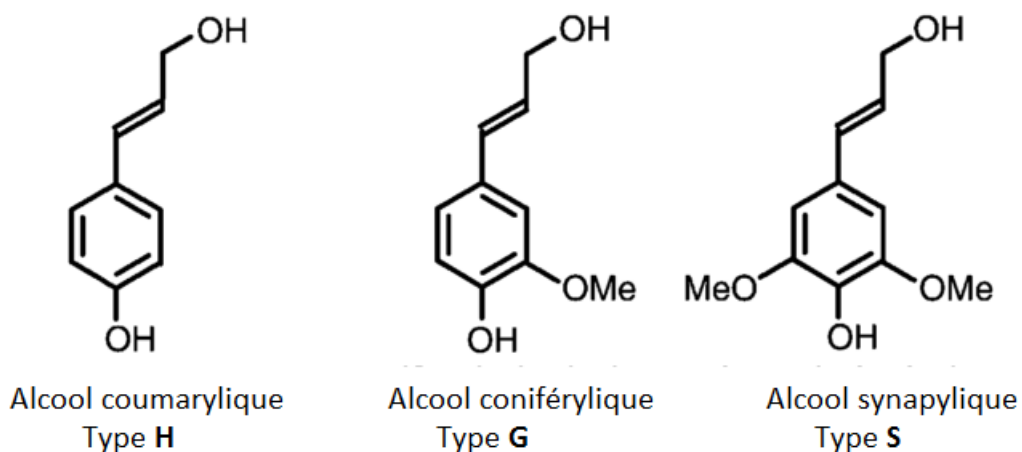


Figure 6 Les trois monomères de la lignine. De gauche à droite : l'alcool coumarylique (type H), l'alcool coniférylique (type G) et l'alcool synapylique (type S).

La distribution de ces trois monomères est différente selon les biomasses. En effet, la lignine des gymnospermes - résineux - est essentiellement constituée de lignine de type G alors que celle qui constitue les angiospermes dicotylédones - feuillus - contient les unités G et S. Enfin, la lignine des angiospermes monocotylédones est composée des trois monolignols [35]. Pour illustrer, une représentation schématique de la lignine des feuillus est donnée sur la figure 7.

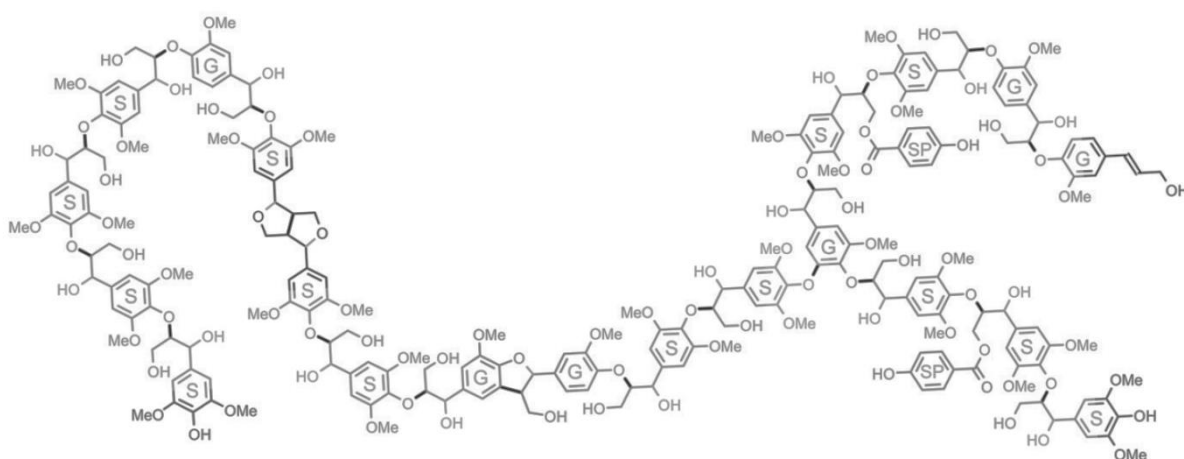


Figure 7 Représentation schématique de la lignine d'un feuillu constituée des unités G et S (d'après [36]).

iv. Les inorganiques

Les inorganiques présents dans la biomasse lignocellulosique sont principalement des alcalins (K et Na) et des alcalino-terreux (Ca et Mg) [37], mais aussi du silicium, du phosphore et des métaux de transition (Mn, Fe, Zn...). Les teneurs indicatives en inorganiques de la paille de blé, de la bagasse et du hêtre sont données dans le tableau 2. Ces teneurs peuvent varier fortement en fonction du lieu de culture, du climat et de la zone de prélèvement de sur la plante (tronc, branches, feuilles...) [24]. Le bois contient beaucoup moins d'inorganiques que les résidus agricoles (pailles, bagasses...).

	Na	Mg	Al	Si	P	K	Ca	Mn	Fe	Zn
Paille de blé	7861	4329	2455	44440	214	28930	7666	-	132	-
Bagasse (canne à sucre)	93	6261	-	17340	284	2682	1518	-	125	-
Hêtre	74	386	-	-	-	1080	2160	-	-	-
Pin	-	70	-	-	-	290	210	28	10	11
Peuplier	-	270	-	-	100	1230	1130	29	12	17

Tableau 2 Teneurs en inorganiques (en ppm) de la paille de blé, de la bagasse de canne à sucre, du hêtre, du pin et du peuplier (d'après [24, 38, 39]).

2. Procédés de conversion thermochimiques

La conversion thermochimique de la biomasse lignocellulosique a lieu à température élevée et sous atmosphère plus ou moins oxydante. Dans ce paragraphe, nous présentons les différents procédés thermochimiques existants. La gazéification, la pyrolyse lente, la torréfaction et la pyrolyse flash sont des processus qui ont lieu en défaut ou en absence de dioxygène afin de conserver l'énergie sous forme chimique⁸, contrairement à la combustion qui, par oxydation totale de la matière carbonée, permet de produire de la chaleur. Parmi ces procédés, la pyrolyse flash permet de produire un biocombustible liquide, l'huile de pyrolyse (ou bio-huile).

a. La combustion

La combustion est utilisée par l'Homme depuis la Préhistoire pour satisfaire ses besoins en chaleur. Il s'agit d'une réaction exothermique d'oxydation d'un matériau carboné en présence d'air ou de dioxygène pur. La combustion de la biomasse s'effectue en trois étapes (figure 8). Dans un premier temps, la biomasse relargue de l'eau au cours du séchage. Puis, sous l'action de la chaleur, elle se dégrade pour former des vapeurs et du charbon, c'est la pyrolyse. Enfin, les vapeurs et les charbons formés s'oxydent respectivement en phase gazeuse (oxydation homogène) ou en phase solide (oxydation hétérogène).

⁸ En d'autres termes, ces procédés permettent de produire des combustibles liquides, solides ou gazeux. Toutes proportions gardées, certains procédés de conversion thermochimique de la biomasse lignocellulosique sont similaires, par certains aspects, aux processus de dégradation de la matière organique qui mènent à la formation de ressources fossiles telles que le charbon, le pétrole et le gaz naturel (conversion anaérobie, température...).

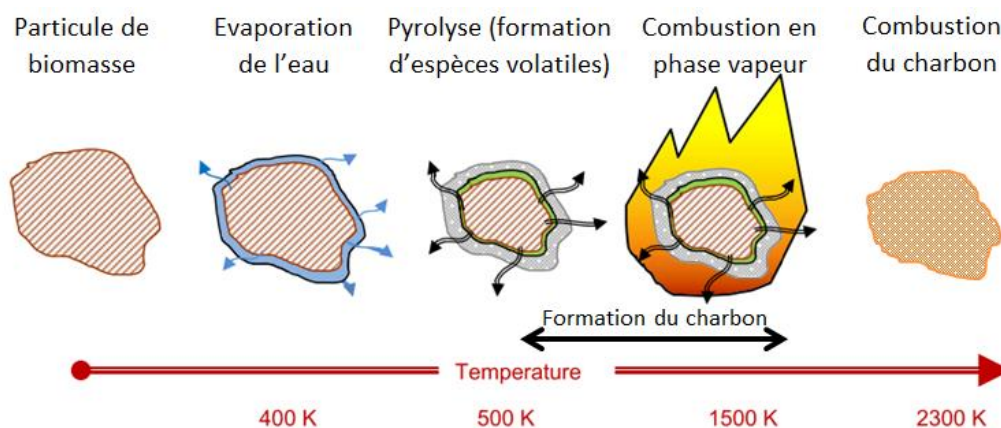


Figure 8 Combustion d'une particule de bois (adapté de [40]). Après une étape de séchage, la biomasse se dégrade par pyrolyse. Les vapeurs brûlent par combustion homogène alors que le charbon brûle par combustion hétérogène.

Les produits de la combustion sont principalement l'eau et le CO_2 . Cette filière a connu de nombreuses innovations tant du point de vue du procédé (poêles à bois, chaudières à lit fluidisé...) que de la mise en forme de la biomasse (plaquettes forestières, granulés...). La gamme de puissance des installations de combustion est très large - de quelques kilowatts à quelques centaines de mégawatts thermiques - afin de satisfaire les besoins en chaleur et/ou en électricité de particuliers et de l'industrie [20]. Dans les installations récentes, les rendements de combustion en chaleur sont proches de 90%. La chaleur produite par combustion de biomasse peut être mise à profit dans les réseaux de chaleur ou pour produire de l'électricité. En France, la centrale biomasse de la Gardanne permettra de produire 150MWe à partir de biomasse lignocellulosique, de résidus agricoles et de bois de classe A et de classe B dans les prochains mois [21].

b. La gazéification

La gazéification est un procédé thermochimique qui permet de convertir la biomasse lignocellulosique en gaz de synthèse - aussi appelé syngas - (H_2 et CO). Dans un premier temps, la biomasse subit une étape de pyrolyse au cours de laquelle des vapeurs organiques et du charbon sont formés. Puis, les vapeurs organiques sont converties par craquage homogène, oxydation partielle et reformage à la vapeur d'eau. Le charbon est converti par réaction hétérogène avec de la vapeur d'eau ou du dioxyde de carbone [41]. La gazéification requiert des températures élevées ($>800^\circ\text{C}$). C'est un processus fortement endothermique qui nécessite l'oxydation partielle de la matière carbonée pour fournir la chaleur nécessaire à la réaction ou un apport d'énergie externe [42]. Le gaz de synthèse obtenu nécessite une étape d'épuration pour réduire les teneurs en particules solides, en goudrons (espèces organiques résiduelles) et en inorganiques. Le gaz de synthèse peut ensuite être brûlé pour produire de la chaleur ou de l'électricité. Cependant, une autre voie de valorisation prometteuse consiste en la synthèse de carburants gazeux ou liquides tels que le méthanol, l'éthanol, le méthane (gaz naturel de synthèse), le diméthyléther et le biodiesel [41].

c. La pyrolyse lente et la torréfaction

La pyrolyse lente et la torréfaction sont des procédés thermochimiques mis en œuvre pour convertir la biomasse en absence de dioxygène afin de produire respectivement du charbon et de la biomasse torréfiée. Ces deux procédés reposent sur des mécanismes similaires, cependant, les conditions opératoires diffèrent. En effet, la torréfaction nécessite des températures comprises entre 200°C et 300°C et un temps de séjour de quelques dizaines de minutes. D'autre part, les conditions opératoires de la pyrolyse lente sont plus sévères, le temps de séjour est de plusieurs jours et la température est supérieure à 300°C [31, 43]. Le solide obtenu par pyrolyse lente ou par torréfaction possède une densité énergétique plus importante que la biomasse initiale. En effet, le Pouvoir Calorifique Inférieur (PCI) du bois est d'environ 17MJ/kg alors que celui de la biomasse torréfiée varie, selon les conditions, entre 20MJ/kg et 25MJ/kg et que celui du charbon est environ de 30MJ/kg. De plus, le charbon et la biomasse torréfiée sont hydrophobes ce qui est particulièrement intéressant du point de vue du stockage.

d. La pyrolyse flash

La pyrolyse flash est un procédé thermochimique qui permet de convertir la biomasse en un liquide organique, appelé huile de pyrolyse ou bio-huile (voire plus rarement goudron), dont l'aspect rappelle celui du pétrole. Cependant, les bio-huiles possèdent une densité énergétique deux fois plus faible que celle des hydrocarbures conventionnels en raison d'une teneur en oxygène importante ($\approx 40\%$). Contrairement à la combustion, la pyrolyse flash a lieu sous atmosphère inerte afin d'éviter l'oxydation des produits pour conserver l'énergie sous forme chimique. Les mécanismes de dégradation thermique sont similaires à ceux observés dans le cas de la pyrolyse lente. Cependant, les conditions opératoires sont sensiblement différentes afin de maximiser la production de bio-huiles au détriment des rendements en charbon. En pratique, la pyrolyse flash a généralement lieu à 500°C et requiert une vitesse de chauffe très importante [43]. Les vapeurs qui se forment dans ces conditions sont ensuite rapidement condensées pour obtenir les bio-huiles. Le charbon et les gaz non-condensés sont deux sous-produits qui représentent chacun environ 12% - 15% des produits alors que les rendements en bio-huiles sont généralement de l'ordre de 70%⁹ [44]. En raison des rendements en liquide élevés, la pyrolyse flash constitue un enjeu majeur pour la production de biocarburants de 2^{ème} génération.

⁹ Rendements de référence obtenus par pyrolyse flash de bois. Les bio-huiles sont constituées à 25% d'eau.

II. Production de bio-huiles par pyrolyse flash

Il existe plusieurs types de réacteur de pyrolyse flash dont les plus connus sont les réacteurs à lit fluidisé [45-48], à lit circulant ou à lit transporté [49] ainsi que les réacteurs à cône rotatif [50] ou de pyrolyse ablative [43]. Quel que soit le procédé mis en œuvre, la pyrolyse flash nécessite une étape de séchage et de broyage (figure 9) puis, en sortie du réacteur, une étape de séparation des charbons et de condensation des vapeurs de pyrolyse.

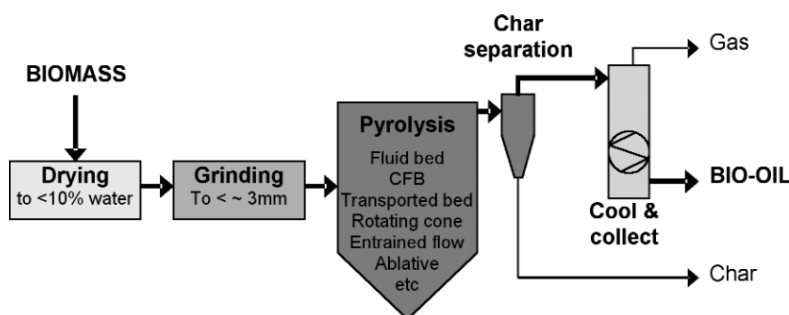


Figure 9 Schéma d'un procédé de pyrolyse flash (d'après [51])

Dans cette partie, nous présentons uniquement le réacteur à lit fluidisé – et sa variante à lit circulant – qui est le réacteur le plus répandu, notamment car il s'agit d'une technologie simple dans sa conception et relativement bien connue. De plus, il s'agit d'une technologie flexible qui peut être aisément transposée de l'échelle laboratoire ($\approx 100\text{g/h}$) à l'échelle industrielle ($\approx 5\text{T/h}$) [43, 52]. Les réacteurs de pyrolyse ablative et à cône rotatif sont présentés en annexe A.

1. Le réacteur de pyrolyse flash à lit fluidisé

Les réacteurs à lit fluidisé sont des procédés qui permettent de convertir la biomasse en bio-huiles en continu. Le principe de fonctionnement est relativement simple. Dans un premier temps, les particules de biomasse sont maintenues en suspension dans un réacteur préchauffé - et balayé par un débit de gaz vecteur - et sont converties en vapeurs de pyrolyse et en charbons. Les charbons, qui possèdent une densité sensiblement plus faible que celle des particules de biomasse, sont ensuite éjectés par le haut du réacteur. En pratique, il n'est pas possible de fluidiser directement les particules de biomasse car celles-ci ont des caractéristiques – taille et forme – irrégulières. La fluidisation est donc assurée par un matériau inerte possédant une granulométrie bien déterminée et mis en suspension par un débit de gaz vecteur. Ce média fluidisant, généralement du sable, permet en outre d'assurer les échanges thermiques qui sont, selon Bridgwater *et al.* [53], principalement conductifs et dans une moindre mesure convectifs et radiatifs. Le coefficient d'échange thermique d'un réacteur à lit fluidisé est généralement supérieur à $350\text{W}/(\text{m}^2.\text{K})$ [54, 55], ce qui permet à la particule de biomasse de s'échauffer et d'atteindre la température imposée en quelques secondes [55]. En aval du réacteur, les charbons sont séparés des vapeurs de pyrolyse par l'intermédiaire d'un cyclone. Les vapeurs de pyrolyse sont constituées d'espèces gazeuses mais aussi de microgouttelettes en suspension : les aérosols. La condensation des vapeurs de pyrolyse nécessite l'emploi d'un échangeur thermique – afin de condenser les espèces gazeuses – couplé à un filtre électrostatique qui permet de piéger les aérosols par effet Corona (figure 10) [45, 47].

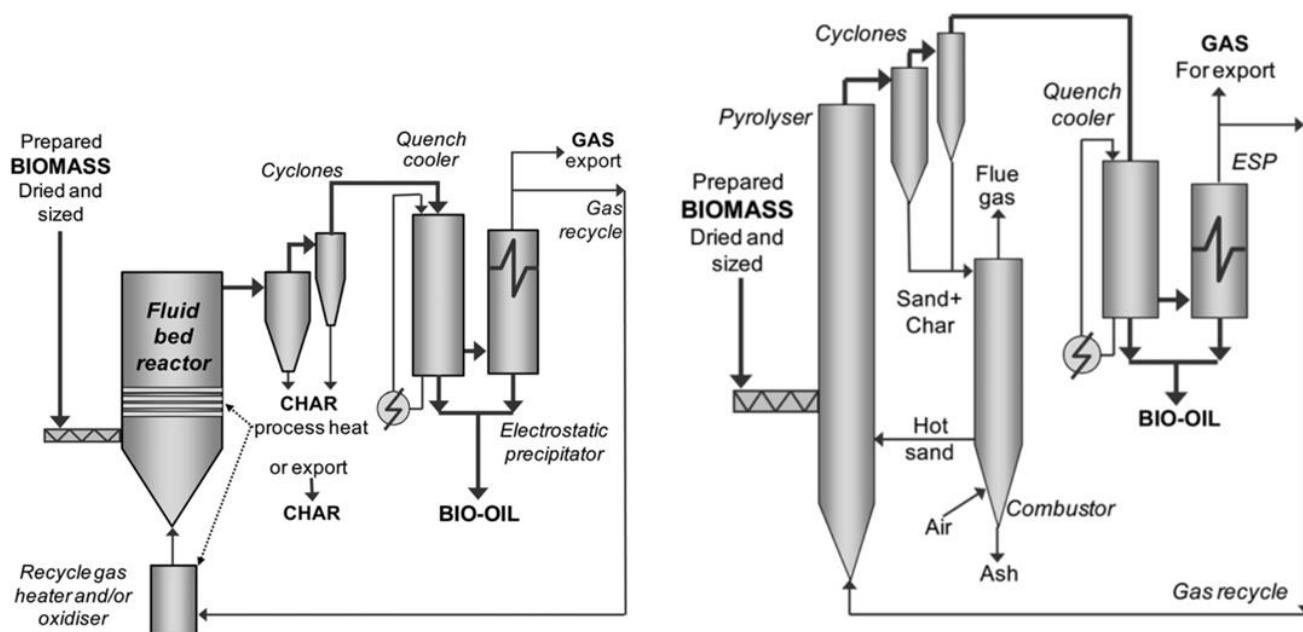


Figure 10 Représentation schématique d'un réacteur de pyrolyse à lit fluidisé (à gauche) et à lit circulant (à droite) (d'après [43]).

Le gaz et le charbon sont deux co-produits de la pyrolyse flash. Dans le cas d'une intégration énergétique du procédé, il a été démontré que seule la combustion du gaz et d'une partie des charbons couvre les besoins énergétiques de l'installation¹⁰.

Le réacteur à lit circulant (figure 10) est très similaire dans sa conception au réacteur à lit fluidisé, cependant, il requiert des débits de gaz vecteur plus importants. En conséquence, le charbon et le sable sont entraînés dans le cyclone et sont ensuite brûlés dans un réacteur de combustion. Enfin, le sable chaud est séparé des cendres avant d'être réinjecté dans le réacteur de pyrolyse. Le réacteur à lit circulant est adapté aux installations de pyrolyse flash mettant en jeu de très grosses quantités de biomasse.

La pyrolyse flash est un procédé relativement récent. Quelques réalisations industrielles de pyrolyse flash – d'une capacité supérieure à 100t de biomasse/jour - ont vu le jour au Canada, aux Etats-Unis et en Finlande ce qui prouve l'intérêt grandissant de ce type de technologie pour valoriser la biomasse lignocellulosique [52].

¹⁰ D'après une étude d'intégration énergétique effectuée dans le cadre du projet PRECOND (ANR-05-BIOE-008)

2. Conditions opératoires de la pyrolyse flash

Cette partie est dédiée à la description des conditions opératoires de la pyrolyse flash qui permettent de maximiser les rendements en bio-huiles. La pyrolyse flash est un processus complexe mettant en jeu un très grand nombre de réactions chimiques. Nous pouvons distinguer les mécanismes primaires qui englobent l'ensemble des réactions de dégradation thermique de la biomasse et les mécanismes secondaires qui regroupent les réactions qui ont lieu en phase gazeuse. En d'autres termes, les mécanismes primaires concourent à la formation de vapeurs de pyrolyse et de charbons alors que les mécanismes secondaires sont des réactions de maturation des vapeurs. Ces mécanismes seront présentés en détail dans la partie IV.

Pour favoriser la formation de vapeurs de pyrolyse aux dépens des charbons, il est nécessaire de chauffer très rapidement la biomasse dans un réacteur dont la température de fonctionnement se situe généralement aux alentours de 500°C. Pour la plupart des procédés, la biomasse doit être broyée finement pour éviter que la conversion ne soit limitée par les transferts conductifs au sein des particules [44]. L'ordre de grandeur de la vitesse de chauffe le plus souvent mentionné est de 1000°C/s [31]. Cependant, la vitesse de chauffe est un paramètre difficile à définir puisqu'il repose sur une mesure de la température. S'agit-il de la température au sein de la particule de biomasse¹¹ ou de la température du lit de biomasse ? Pour cette raison, il est préférable de se référer au flux thermique ou au coefficient d'échange thermique auquel est soumis la biomasse [56]. Cependant, l'évaluation d'un coefficient d'échange thermique – local ou global – nécessite bien souvent de recourir à la simulation numérique. En particulier, selon Papadakis *et al.* le coefficient d'échange thermique local varie entre 200W/(m².K) et 500W/(m².K) dans le cas d'un lit fluidisé [55].

D'autre part, les rendements en bio-huiles sont impactés par les réactions secondaires de pyrolyse qui entraînent une diminution des espèces condensables au profit des espèces non-condensables (CO₂, CO, CH₄, H₂, C₂H₄, C₂H₆...). Les réactions de craquage sont directement liées au temps de séjour et à la température des vapeurs entre la sortie du réacteur et le système de condensation. De plus, ces réactions sont catalysées par la présence de charbons de pyrolyse entraînés en sortie du réacteur [51]. Pour limiter ce phénomène, les charbons doivent être séparés des vapeurs de pyrolyse et celles-ci doivent être condensées très rapidement. De plus, le temps de séjour des vapeurs condensables est généralement de 2s à 3s [52].

Les rendements en produits de pyrolyse en fonction de la température du réacteur - entre 425°C et 625°C - sont présentés sur la figure 11. L'auteur distingue l'eau produite au cours de la pyrolyse et la fraction organique liquide qui est la fraction valorisable des bio-huiles.

¹¹ Notons de plus, qu'il est possible de considérer que la température de la particule de biomasse est égale en tous points de l'espace (cas « isotherme ») mais que, dans le cas d'une analyse plus fine, il est nécessaire de prendre en compte le gradient thermique au sein de la particule.

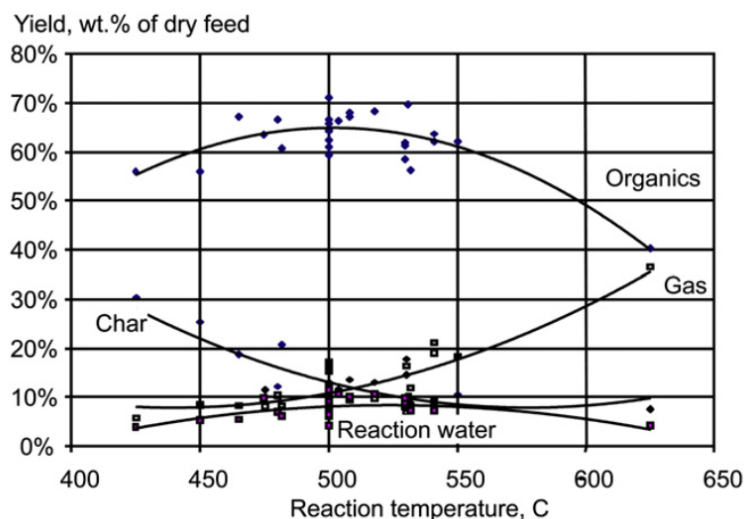


Figure 11 Rendements en charbon, en gaz, en eau et en huile de pyrolyse anhydre (fraction organique) en fonction de la température du réacteur de pyrolyse. Les essais de pyrolyse ont été effectués avec du peuplier (d'après [43]).

3. Propriétés physico-chimiques et compositions chimiques des bio-huiles

a. Propriétés physico-chimiques des bio-huiles

Les bio-huiles possèdent l'avantage d'être un biocombustible liquide [51], et donc de pouvoir être stockées et transportées facilement de la même manière que le pétrole. Les propriétés physico-chimiques des bio-huiles et du pétrole brut sont présentées sur le tableau 3. L'huile de pyrolyse est un liquide dense, constituée d'eau - à environ 25% - qui peut provenir à la fois de l'humidité résiduelle de la biomasse et des réactions de déshydratation qui ont lieu au cours de la pyrolyse.

Propriétés physico-chimiques	Bio-huiles	Pétrole brut
Teneur en eau	25%	0,1%
pH	2,5	-
Densité	1,2	0,94
Analyse élémentaire (sur base sèche) ¹²		
C	56%	85%
H	6%	11%
O	38%	1%
N	<0,1%	0,3%
S	traces	< 3%
Teneur en particules solides	<0,1%	1%
Teneur en cendres	<0,01%	0,1%
O/C molaire (sur base sèche)	0,51	0,01
H/C molaire (sur base sèche)	1,29	1,55
PCI (sur base sèche)	20MJ/kg	40MJ/kg

Tableau 3 Propriétés physico-chimiques du pétrole brut et des bio-huiles obtenues par pyrolyse flash à partir de biomasse lignocellulosique (adapté de [31, 52, 57])

¹² Les analyses élémentaires et le PCI (Pouvoir Calorifique Inférieur) des bio-huiles sont exprimés sur base sèche, c'est-à-dire sur la fraction organique des bio-huiles.

La différence majeure entre le pétrole brut et l'huile de pyrolyse est que cette dernière contient une teneur en oxygène très importante ($\approx 38\%$). La conséquence directe est que les bio-huiles possèdent un PCI d'environ 20MJ/kg (sur base sèche), soit la moitié de celui des hydrocarbures conventionnels [58]. Néanmoins, notons que les bio-huiles contiennent très peu de soufre, ce qui est avantageux pour des applications de type carburants¹³. Enfin, le faible pH des bio-huiles provient de la présence d'acides carboxyliques tels que l'acide formique, l'acide acétique et l'acide propionique [59].

b. Composition chimique des bio-huiles

La fraction organique des bio-huiles contient une multitude de molécules à chaîne carbonée courte, d'anhydrosaccharides, de dérivées phénoliques et d'oligomères issus de la dégradation thermique de la cellulose, de l'hémicellulose et de la lignine [60-62]. Il n'existe pas de liste exhaustive de ces molécules produites au cours de la pyrolyse. Cependant, une liste des principales molécules qui composent les bio-huiles est donnée sur la figure 12. Les compositions des huiles varient fortement en fonction de la nature de la biomasse et des conditions opératoires de pyrolyse. Selon Azeez *et al.* [47], qui ont passé en revue plusieurs biomasses, les espèces légères (acides carboxyliques, aldéhydes et cétones) représentent environ 23 \pm 4%mass de la fraction organique. Parmi ces espèces, les teneurs en acide acétique et en 1-hydroxy-2-propanone sont respectivement de près de 7% et 3%. D'autre part, les anhydrosaccharides - principalement le lévoglucosan - et les furanes représentent respectivement 3 \pm 2%mass et 3 \pm 1%mass de la fraction organique. Enfin, les teneurs en espèces aromatiques (phénols, guaiacols et syringols) oscillent généralement entre 4% et 8% [47].

¹³ Depuis 2011, l'essence et le gazole produits dans l'Union Européenne doivent contenir moins de 10mg/kg de soufre (<http://eur-lex.europa.eu/legal-content/FR/TXT/?uri=URISERV:l28077>).

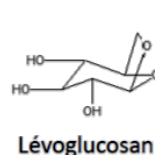
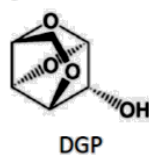
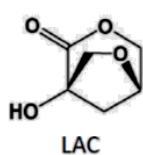
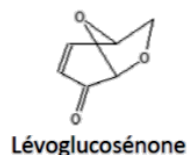
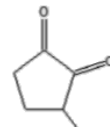
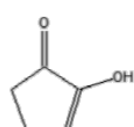
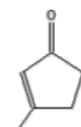
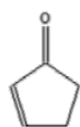
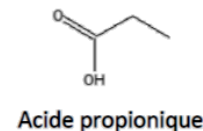
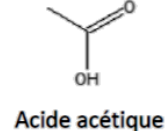
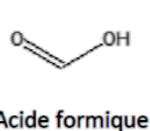
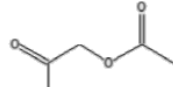
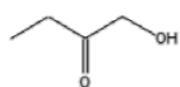
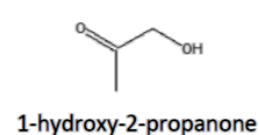
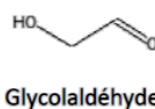
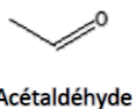
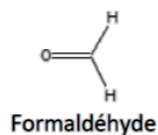
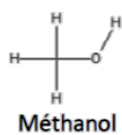
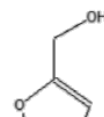
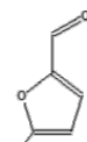
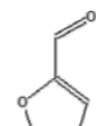
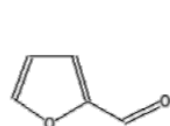
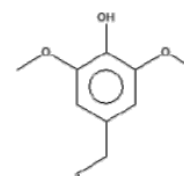
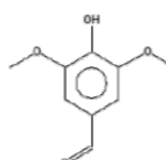
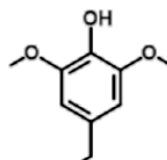
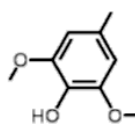
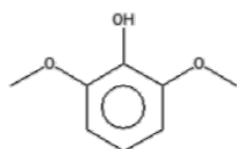
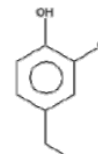
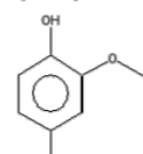
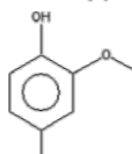
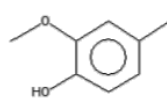
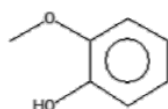
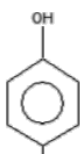
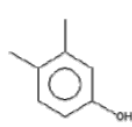
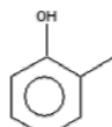
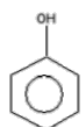
Anhydrosaccharides**Aldéhydes, cétones, acides carboxyliques et alcools****Furanes****Phénols, guaiacols et syringols**

Figure 12 Liste des principales molécules présentes dans les bio-huiles [60, 63]. LAC : 1-Hydroxy, (1R)-3,6-dioxabicyclo[3.2.1]octan-2-one ; DGP : 1,4:3,6-Dianhydro-α-D-glucopyranose

En plus des molécules présentées sur la figure 12, les bio-huiles contiennent des oligomères constitués d'anhydrosaccharides [61] ou de monomères aromatiques [64] qui proviennent respectivement de la cellulose et de la lignine (figure 13). Les oligomères aromatiques formés par pyrolyse de la lignine constituent la lignine pyrolytique [62, 65].

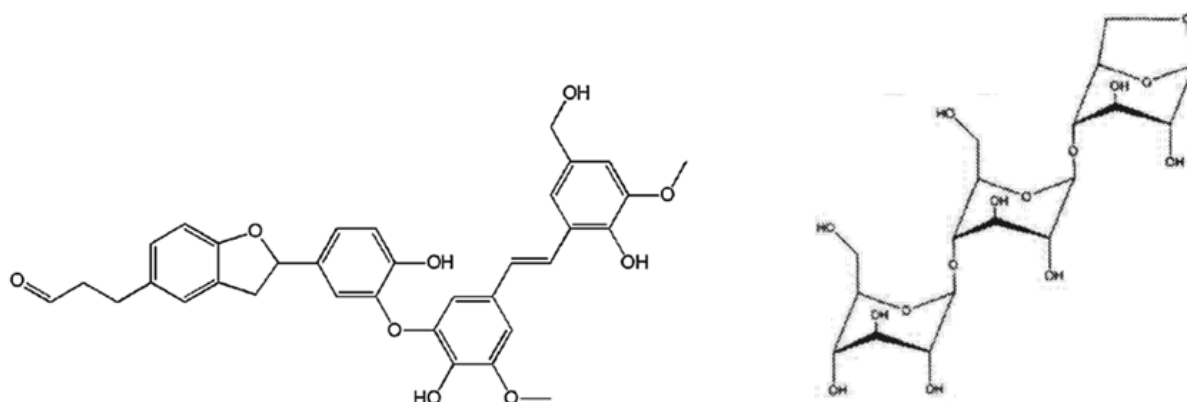


Figure 13 A gauche : structure suspectée de la lignine pyrolytique (d'après [65]). A droite : structure du cellotriosan, un anhydro-oligosaccharide constitué de trois molécules de lévoglucosan (d'après [66])

Du fait de la diversité de molécules présentes les bio-huiles sont considérées par certains auteurs comme un réservoir de molécules organiques qui peuvent être valorisées pour l'industrie chimique [52, 67].

4. Valorisation des bio-huiles

Les principales voies de valorisation des bio-huiles sont la production d'électricité et de chaleur par combustion dans un moteur ou une turbine [57] ainsi que la synthèse de biocarburants de 2^{ème} génération et de molécules chimiques biosourcées [52] (figure 14).

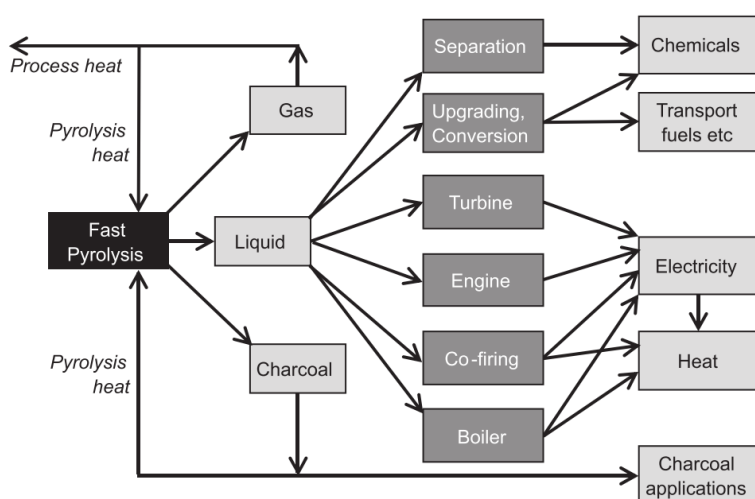


Figure 14 Les différentes voies de valorisation des bio-huiles (d'après [52])

Les bio-huiles peuvent être utilisées « en l'état » pour produire de l'électricité à partir d'un moteur, d'une chaudière ou d'une turbine couplé(e) à un alternateur [52]. La production d'électricité par combustion d'huile de pyrolyse ainsi que la valorisation potentielle de la chaleur résiduelle par cogénération est déjà mise en œuvre sur des installations industrielles. Par exemple, la première

usine exploitée par la société Dynamotive, d'une capacité de 130T de biomasse/jour, est couplée à une turbine à gaz permettant de générer 2,5MWe. Concernant la combustion dans un moteur, Chiaramonti *et al.* ont montré qu'il est possible d'utiliser de l'huile de pyrolyse pure pour alimenter un moteur à combustion externe de type Stirling [57]. Néanmoins, elle ne peut pas être utilisée dans un moteur diesel sans être mélangée avec du gasoil. Les principaux verrous de cette voie de valorisation proviennent du fait que les bio-huiles sont acides - donc corrosives - et contiennent des particules solides ce qui nécessite de modifier les installations de combustion (utilisation de matériaux inoxydables, modification des injecteurs...). D'autre part, les bio-huiles sont instables dans le temps (à température ambiante) ce qui limite la durée du stockage [52, 68]. La faible stabilité des bio-huiles provient essentiellement des espèces fortement oxygénées qui réagissent entre elles pour former des molécules ayant une masse molaire plus élevée [68].

En plus de cette voie de valorisation, les bio-huiles peuvent être utilisées pour produire des biocarburants de 2^{ème} génération. Pour ce faire, il est possible de gazéifier les bio-huiles afin d'obtenir un gaz de synthèse qui est ensuite converti en hydrocarbures par synthèse Fischer-Tropsch [43]. D'autre part, afin de faciliter la mise en place d'une telle filière, il est envisageable dans un premier temps, de co-raffiner les bio-huiles avec du pétrole dans les installations pétrochimiques existantes. Néanmoins, les bio-huiles sont immiscibles avec les hydrocarbures conventionnels en raison de leurs teneurs importantes en oxygène [43]. Par conséquent, il est nécessaire de synthétiser un produit intermédiaire peu oxygéné par hydrodésoxygénation des bio-huiles ou par craquage catalytique des vapeurs de pyrolyse [43, 69]. Remarquons que l'intérêt de désoxygéner les bio-huiles est double puisque cela permet en outre, d'augmenter substantiellement la densité énergétique des bio-huiles [69].

Enfin, les bio-huiles peuvent être utilisées pour produire des intermédiaires chimiques habituellement issus des filières pétrochimiques (sucres, phénols...) [52]. En particulier, les anhydrosaccharides contiennent un ou plusieurs carbones chiraux, ce qui les rend particulièrement attractifs pour des applications en chimie fine, notamment pour la production de médicaments. Ces anhydrosaccharides peuvent aussi être utilisés en tant que surfactants ou en tant qu'additifs alimentaires [70-73] alors que les dérivés phénoliques - phénols, guaiacols et syringols - sont à la base de la synthèse de colles et de résines thermodurcissables¹⁴ [74]. Le principal frein à cette voie de valorisation est que les intermédiaires chimiques sont généralement présents en faibles proportions ce qui entraîne un coût de séparation/purification non négligeable.

Par la suite, nous focalisons sur les procédés de désoxygénation - hydrodésoxygénation et craquage catalytique - qui permettent de synthétiser des bio-huiles peu oxygénées, pouvant ensuite être converties en biocarburants. Il convient de rappeler que l'amélioration des bio-huiles par un de ces procédés peut mener à la synthèse de molécules présentant un intérêt pour une valorisation chimique. Dans ce cas, l'extraction de ces molécules pourrait être envisagée avant que les bio-huiles ne soient converties en biocarburants.

¹⁴ Par exemple, il est possible de synthétiser des résines thermodurcissables de type « phénol/formaldéhyde » dont la plus emblématique est la bakélite.

III. Etat de l'art des procédés de désoxygénation des bio-huiles

L'hydrodésoxygénation (HDO) est un procédé catalytique qui consiste à désoxygéner les bio-huiles - sous forte pression de dihydrogène - par déshydratation. Ce procédé est directement inspiré de l'hydrodésulfuration (HDS) qui est mis en œuvre dans les raffineries pour réduire la teneur en soufre du pétrole [75]. C'est pourquoi l'HDO bénéficie d'un retour d'expérience important [75]. D'autre part, le craquage catalytique permet de désoxygéner partiellement les vapeurs de pyrolyse en les convertissant sur un lit de catalyseurs hétérogènes sous atmosphère inerte. Cette voie de désoxygénation - moins mature que l'HDO - fait l'objet d'intenses recherches puisque les catalyseurs de craquage employés ont, pour le moment, une durée de vie et/ou une efficacité limitée.

Par conséquent, après avoir présenté ces deux procédés plus en détail, nous proposons un état de l'art des catalyseurs employés pour le craquage catalytique.

1. Procédés de désoxygénation des bio-huiles

a. Hydrodésoxygénation des bio-huiles

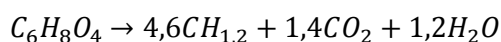
L'hydrodésoxygénation (HDO) consiste à convertir les bio-huiles en hydrocarbures sous forte pression de dihydrogène et en présence de catalyseurs [75, 76]. Au cours de l'hydrodésoxygénation, le dihydrogène réagit avec les fonctions oxygénées des espèces organiques pour former de l'eau ce qui permet de réduire la teneur en oxygène de la fraction organique de l'huile hydrotraitée. Les catalyseurs les plus courants pour l'HDO contiennent les phases actives CoMoS, NiMoS ou NiW supportées sur alumine ou sur charbon actif [76-78]. Selon Elliott *et al.*, les catalyseurs supportés sur charbon actifs sont très efficaces notamment parce que leur surface est neutre ce qui signifie que ce type de catalyseur est moins sujet à la désactivation par cokéfaction qu'un catalyseur supporté sur une zéolithe ou une aluminosilicate [79-81].

L'HDO a généralement lieu en deux ou trois étapes [76, 82]. Le premier réacteur d'HDO permet de convertir les fonctions oxygénées les plus instables qui pourraient induire des réactions de polymérisation et donc réduire rapidement l'activité du catalyseur [69, 75]. La température de réaction de ce premier réacteur est d'environ 170°C (P = 140 bars). Dans le deuxième réacteur, les conditions opératoires sont plus sévères (T = 400°C et P = 140 bars) afin de provoquer la rupture des liaisons covalentes les plus stables telles que les liaisons biphenyles et phénoliques [75]. A l'échelle industrielle, certains auteurs considèrent qu'il est nécessaire d'ajouter un réacteur de stabilisation (T = 140°C et P = 85 bars) en amont de ces deux réacteurs pour que l'HDO soit plus efficace [82]. Après condensation, la fraction aqueuse et la fraction organique subissent une séparation de phase ce qui facilite la récupération de la fraction organique [69]. La teneur en oxygène de l'huile hydrotraitée est inférieure à 0,5% et son ratio molaire H/C est compris entre 1,5 et 2 [83]. Le rendement de l'hydrodésoxygénation – « fraction organique liquide désoxygénée /bio-huile » - est environ de 40%. Le principal inconvénient de l'hydrodésoxygénation est qu'elle nécessite des quantités importantes de dihydrogène, ce qui rend le procédé peu compétitif. Selon Mortensen *et al.*, 25 moles de H₂ par kilogramme de bio-huile sont requises pour désoxygéner complètement l'huile de pyrolyse [69].

b. Craquage catalytique des vapeurs de pyrolyse

Le craquage catalytique consiste à favoriser les réactions de désoxygénation - par décarboxylation, par décarbonylation et par déshydratation - des vapeurs de pyrolyse sur un lit de catalyseur entre 300°C et 600°C et à pression atmosphérique [69]. Contrairement à l'HDO, le craquage catalytique permet de désoxygéner les bio-huiles sans ajout de dihydrogène. Remarquons que le craquage catalytique agit uniquement sur les mécanismes secondaires de pyrolyse. Les catalyseurs hétérogènes sont généralement placés en lit fixe en sortie du réacteur de pyrolyse [25, 84-86]. Cependant, le catalyseur peut aussi être mélangé physiquement avec la biomasse afin d'alimenter un réacteur de pyrolyse à lit fluidisé [87-89].

Selon Bridgwater, la désoxygénation des vapeurs de pyrolyse au cours du craquage catalytique se fait principalement par décarboxylation et par déshydratation¹⁵ [90]. En supposant que la désoxygénation est totale, Bridgwater a émis l'hypothèse que la réaction globale peut être représentée par l'équation 2.



Équation 2 Equation chimique de la désoxygénation par craquage catalytique

$C_6H_8O_4$ et $CH_{1,2}$ représentent respectivement les formules brutes des vapeurs de pyrolyse et de l'huile de pyrolyse désoxygénée.

D'après cette équation, les rendements¹⁶ massique et énergétique théoriques du craquage catalytique sont respectivement de 42% et de 50% [90]. En admettant que le rendement en vapeurs de pyrolyse est de 70%, le rendement global « fraction organique liquide désoxygénée/biomasse » n'est plus que de 30%. En pratique, les rendements sont plus faibles. Par exemple, Imran *et al.* [91] ont significativement augmenté la densité énergétique d'une huile de pyrolyse sur un lit catalytique de Na_2CO_3/Al_2O_3 (ratio biomasse : catalyseur = 1 : 1). Toutefois, le rendement de la fraction organique¹⁷ n'était plus que de 9,4% (contre 47,2% en absence de catalyseur).

c. Hydrodésoxygénation des bio-huiles et craquage catalytique des vapeurs : deux approches complémentaires

Afin d'apprécier les performances de l'hydrodésoxygénation et du craquage catalytique, nous avons comparé plusieurs bio-huiles obtenues par ces deux méthodes en fonction de leurs ratios molaires O/C et H/C sur un diagramme de Van Krevelen présenté sur la figure 15. De plus, nous avons reporté sur ce diagramme les courbes de niveau de densité énergétique, calculées à partir de la corrélation de Channiwala [92]. Le calcul des équations de ces droites est explicité en annexe B. Remarquons que les ratios O/C et H/C ainsi que les rendements sont calculés à partir de la fraction organique de ces bio-huiles.

¹⁵ La désoxygénation a aussi lieu par décarbonylation (formation de CO), néanmoins, cette réaction est souvent négligée.

¹⁶ Il s'agit des rendements « fraction organique liquide désoxygénée/bio-huile »

¹⁷ La « fraction organique des bio-huiles » désigne l'huile de pyrolyse anhydre, c'est-à-dire la fraction liquide riche en carbone

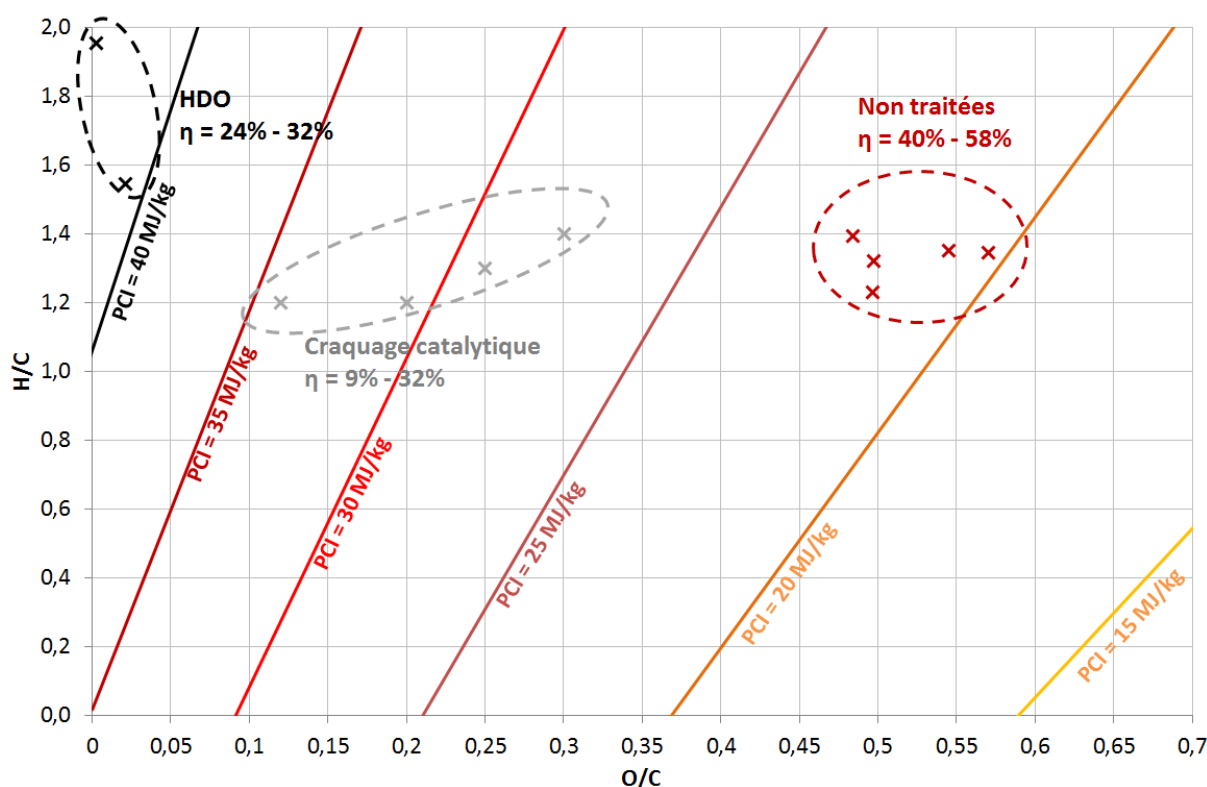


Figure 15 Répartition des fractions organiques de bio-huiles non traitées ou obtenues par craquage catalytique ou par HDO (hydrodésoxygénation) sur un diagramme de Van Krevelen (d'après les données expérimentales de [47, 76, 91, 93]). « η » représente les rendements « fraction organique liquide désoxygénée/biomasse » ou « fraction organique liquide /biomasse ». Toutes les bio-huiles ont été obtenues dans un réacteur à lit fluidisé. Le calcul de courbes de niveau de densité énergétique est détaillé dans l'annexe B

Les ratios O/C et H/C des bio-huiles non traitées – exprimés sur base sèche - sont environ de 0,52+/- 0,05 et 1,3+/-0,1. Ces ratios varient en fonction des conditions opératoires de pyrolyse et de la biomasse utilisée. Le PCI de la fraction organique de ces huiles de pyrolyse est compris entre 20MJ/kg et 22MJ/kg pour un rendement compris entre 40% et 58% [47]. D'autre part, les bio-huiles obtenues par craquage catalytique possèdent un PCI qui varie entre 28MJ/kg et 34MJ/kg et un ratio O/C environ deux fois plus faible que celui de l'huile de pyrolyse non traitée. Cependant, les rendements sont d'autant plus faibles que la désoxygénation est poussée. En particulier, pour le point situé à O/C = 0,12 et H/C = 1,2, le rendement en bio-huile (sur base sèche) n'est plus que de 9% [91]. Enfin, le fait que le ratio H/C des bio-huiles obtenues par craquage catalytique soit compris entre 1,2 et 1,4 indique que cette huile de pyrolyse contient des teneurs élevées en molécules aromatiques et en dérivés phénoliques. Enfin, les huiles hydrotraitées possèdent une densité énergétique supérieure à 40MJ/kg, c'est-à-dire du même ordre de grandeur que celles des hydrocarbures conventionnels. Le ratio H/C est supérieur à 1,5 ce qui suggère que les espèces hydrotraitées possèdent moins d'insaturations que les bio-huiles obtenues par craquage catalytique [83].

L'hydrodésoxygénation et le craquage catalytique sont les deux voies principales de désoxygénation des bio-huiles. Bien qu'elle permette une désoxygénation totale, l'hydrodésoxygénation nécessite des quantités de dihydrogène très importantes, ce qui s'avère très coûteux. Le craquage catalytique permet de désoxygéner les bio-huiles sans apport de dihydrogène. Cependant, il est associé à des rendements relativement faibles et à une désoxygénation incomplète. Dans l'optique de désoxygéner intégralement les bio-huiles tout en limitant la consommation de dihydrogène, il est

donc envisageable de coupler ces deux voies de désoxygénation. Dans ce cas, le craquage catalytique permettrait de réduire la teneur en oxygène des bio-huiles en amont de l'HDO, limitant ainsi la quantité de dihydrogène requise pour une désoxygéner complètement les bio-huiles. Néanmoins, l'intérêt d'un tel couplage dépend fortement de l'efficacité du catalyseur de craquage catalytique.

2. Catalyseurs de craquage catalytique

a. Etat de l'art des catalyseurs de craquage catalytique

Les zéolithes ont suscité un grand intérêt, notamment parce qu'elles sont très utilisées dans le domaine de la pétrochimie [87]. En particulier, la zéolithe ZSM-5 (MFI) [25, 45, 50, 84, 87, 94-102] ainsi que la mordenite [45, 102, 103], la faujasite [45, 87, 89, 102, 104], la ferrierite [46, 102, 103] et la zéolithe béta [45, 46, 102, 103] ont fait l'objet de nombreux travaux. La structure cristalline de ces zéolithes est présentée dans l'annexe C. Ces zéolithes présentent l'avantage de posséder une porosité bien définie, une surface active importante et d'être facilement régénérées par combustion. De plus, il est possible de les doper avec des métaux de transitions, des métaux nobles, des alcalino-terreux et des alcalins, notamment par échange ionique. Enfin, la surface des zéolithes joue un rôle catalytique important puisqu'elle peut contenir de nombreux sites actifs acides. Ces sites sont dus aux lacunes électroniques (acides de Brønsted) créées dans la structure par les atomes d'aluminium trivalents.

En outre, d'autres supports catalytiques ont été testés, tels que : la MCM-41 (matériau mésoporeux ordonné à base de silice) [25, 105-107], le dioxyde de titane (TiO_2) [108-110], la zircone (ZrO_2) [108, 109], la cérine (CeO_2) [108], la silice (SiO_2) [99, 109] et l'alumine (Al_2O_3) [87, 88, 91, 107].

Appliquée au craquage catalytique, la zéolithe ZSM-5 est très active et catalyse la formation d'hydrocarbures aromatiques et de phénols par déshydratation et par décarboxylation des vapeurs de pyrolyse [25, 50, 98]. De plus, elle réduit la teneur en acide carboxylique ainsi que la masse molaire moyenne et la viscosité de l'huile de pyrolyse. En d'autres termes, cela signifie que l'huile de pyrolyse est moins abrasive, moins oxygénée et plus fluide [45, 84, 100].

L'influence du ratio catalyseur/biomasse sur les rendements de pyrolyse a été étudiée par Aho *et al.* dans un réacteur de pyrolyse à lit fluidisé couplé à un réacteur catalytique contenant une zéolithe H-beta [111]. La figure 16 montre que les rendements en huiles de pyrolyse décroissent à mesure que le ratio catalyseur/biomasse augmente. D'après les analyses élémentaires, la teneur en oxygène de la fraction organique des bio-huiles est de 41,3% en absence de catalyseur et de 40,0% ; 37,8% ; 36,5% et 32,2% pour des ratios catalyseur/biomasse de 0,13 ; 0,25 ; 0,5 et 0,99. Ce résultat montre que la désoxygénation, même partielle, des bio-huiles par craquage catalytique requiert des quantités de catalyseurs importantes. Enfin, nous pouvons observer que la quantité de coke¹⁸ augmente substantiellement ce qui indique que la zéolithe H-beta se désactive par cokéfaction au cours du craquage catalytique.

¹⁸ Il convient de distinguer le coke, résidu carboné qui se forme à la surface du catalyseur à partir des vapeurs de pyrolyse, et le charbon qui provient de la dégradation thermique de la biomasse.

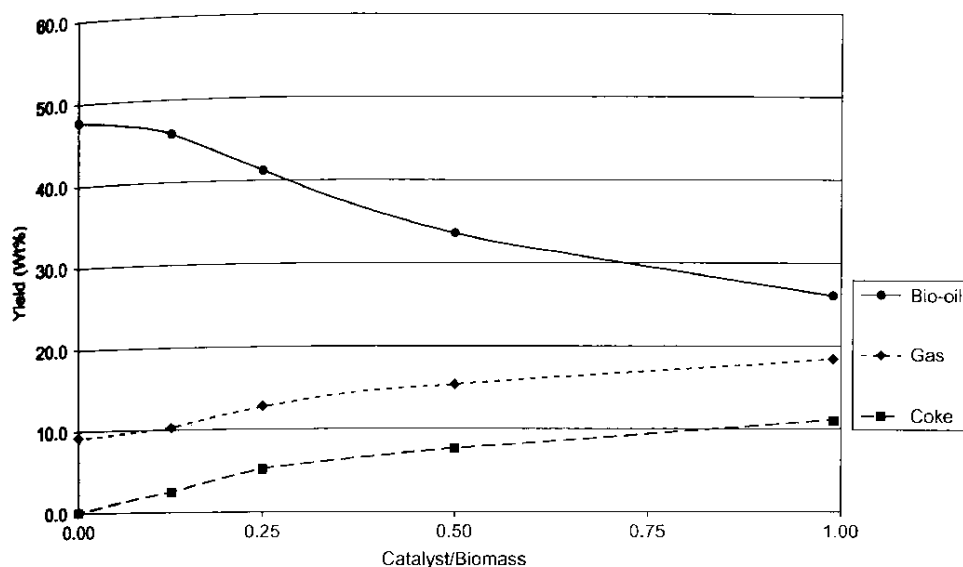


Figure 16 Influence du ratio catalyseur/biomasse sur les rendements en huile de pyrolyse, en gaz et en coke. Essais réalisés dans un réacteur de pyrolyse à lit fluidisé à 400°C. Le réacteur de pyrolyse contient de la zéolithe H-beta et est maintenu à 440°C (D'après [102])

Les zéolithes substituées avec des métaux ont un effet positif sur les rendements en aromatiques et en dérivés phénoliques [87]. En effet, French *et al.* - après avoir testé un grand nombre de ZSM-5 substituées avec Bi, Co, Fe, Ni, Ce, Ga, Cu et Na - ont montré que Ni-ZSM-5 était la zéolithe la plus adaptée pour produire des hydrocarbures aromatiques [87]. De plus, les résultats de Nguyen *et al.* soulignent que Na_{0,2}H_{0,8}-FAU est plus efficace que Na-FAU et que H-FAU pour produire des phénols et des aromatiques. Cela montre que le degré de substitution des zéolithes peut être ajusté pour optimiser la sélectivité des catalyseurs [104].

Les micropores des zéolithes ont tendance à se boucher au cours de la pyrolyse notamment par formation de coke, réduisant ainsi l'activité des catalyseurs. Pour pallier ce problème, un catalyseur mésoporeux, comme l'aluminosilicate MCM-41, peut être utilisé. Les catalyseurs mésoporeux tels que Al-MCM-41, Fe-Al-MCM-41 et Cu-Al-MCM-41 ont un impact significatif sur la production de dérivés phénoliques [106, 107]. Récemment, Neumann *et al.* ont insisté sur l'importance de créer de la mésoporosité au sein des catalyseurs microporeux comme la ZSM-5 ce qui permet de rendre les micropores plus accessibles [112]. Cette approche permet en outre d'empêcher qu'un micropore bouché bloque l'accès aux autres micropores situés en aval. Enfin, le dopage de ce catalyseur ZSM-5 micro/mésoporeux avec du cérium permet de limiter sa désactivation par cokéfaction et favorise la conversion des acides carboxyliques par condensation cétonique [112].

Plusieurs études ont montré que les zéolithes se désactivent rapidement par cokéfaction [87, 89]. Bartholomew souligne que la formation de coke est fortement liée à la texture ultramicroporeuse des zéolithes mais aussi à leurs acidités, c'est-à-dire au nombre de sites actifs de Brønsted qu'elles contiennent [113]. Autrement dit, plus un catalyseur est actif, plus il se désactive vite. Il est néanmoins possible de régénérer les zéolithes, par combustion, sans trop affecter leurs caractéristiques [45].

Deux stratégies de régénération peuvent être envisagées. Dans une première approche, le catalyseur peut remplacer le sable dans un réacteur à lit fluidisé. Pendant la phase de pyrolyse, le réacteur est

alimenté en gaz vecteur inerte et en biomasse, puis lorsque l'activité du catalyseur décroît, l'alimentation en biomasse est stoppée et le réacteur est alimenté avec du dioxygène pour brûler le coke déposé à la surface du catalyseur. Mullen *et al.* ont ainsi montré qu'il était possible d'alterner les cycles pyrolyse/régénération pendant plusieurs heures avec une faujasite CaY [89]. La seconde approche consiste à coupler le réacteur catalytique avec un régénérateur afin d'effectuer la pyrolyse et la régénération simultanément et en continu [49] (figure 17). Ce type de couplage « réacteur catalytique/régénérateur » est mis en œuvre industriellement dans les unités de type FCC (Fluid Catalytic Cracking) pour craquer le pétrole.

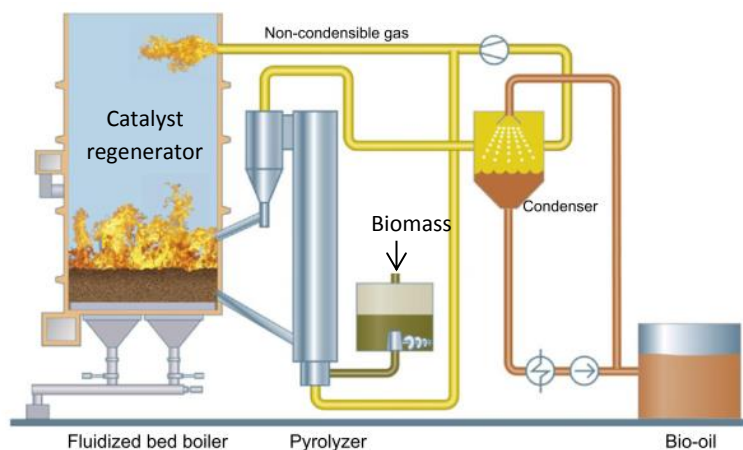


Figure 17 Réacteur de pyrolyse couplé à un réacteur de combustion afin de régénérer le catalyseur en continu (d'après [52])

b. Intérêt des catalyseurs supportés sur charbon

Le support catalytique a une influence décisive sur l'activité du catalyseur. Les catalyseurs supportés sur des oxydes tels que les zéolithes [87, 107, 109], les aluminosilicates [107], la cérine [108], la zircone [108, 109], le dioxyde de titane [108, 109] ou la silice [109], ont été testés pour convertir les vapeurs de pyrolyse par craquage catalytique. Néanmoins, plusieurs auteurs soulignent que les catalyseurs supportés sur charbon actif peuvent fournir une alternative intéressante notamment pour désoxygéner les vapeurs de pyrolyse par hydrodésoxygénation [69, 76-78, 114]. En effet, les charbons actifs possèdent une surface spécifique importante ($>1000 \text{ m}^2/\text{g}$) [115] et une texture poreuse qui peut être ajustée afin de favoriser la présence de micropores, de mésopores ou une combinaison des deux pour un meilleur acheminement des réactifs vers les sites actifs (figure 18).

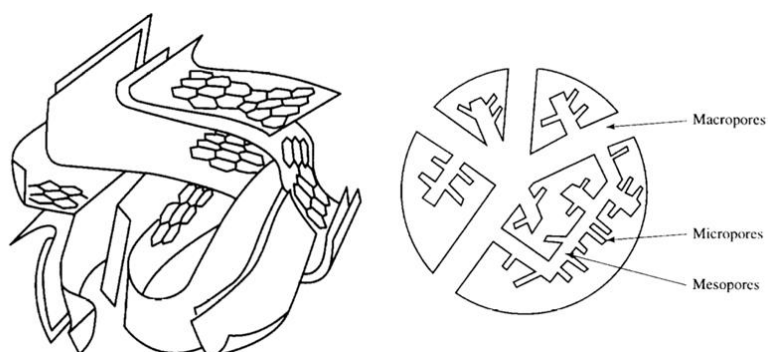


Figure 18 A gauche : structure en feuillets responsable de la microporosité des charbons actifs. A droite : représentation schématisée des macropores, des mésopores et des micropores d'un charbon actif (d'après [116]).

La surface des charbons est neutre ce qui laisse penser que ce type de catalyseur sera moins sujet à la désactivation par cokéfaction qu'un catalyseur supporté sur zéolithe ou sur aluminosilicate [79-81]. En outre, les supports carbonés sont stables sous atmosphère réductrice et offrent donc une résistance accrue à la désactivation par frittage [113]. Enfin, les charbons sont des supports catalytiques particulièrement bien adaptés pour les métaux nobles et les métaux de transition car ceux-ci peuvent être facilement récupérés et recyclés par combustion dès lors que le catalyseur n'est plus actif [81, 115].

IV. Vers la catalyse des mécanismes primaires de pyrolyse

Le craquage catalytique permet uniquement de catalyser les mécanismes secondaires de pyrolyse, c'est-à-dire, les réactions qui ont lieu en phase gazeuse. Or, des études antérieures, menées au Cirad, ont permis de démontrer qu'il est possible de catalyser les mécanismes primaires de pyrolyse en imprégnant la biomasse avec un sel métallique en amont de la pyrolyse [26, 27].

Dans cette partie, après avoir décrit plus précisément les mécanismes primaires et secondaires de pyrolyse, nous passerons en revue les différents sels qui peuvent être imprégnés dans la biomasse ainsi que leurs effets catalytiques sur les réactions de pyrolyse.

1. Distinguer les mécanismes primaires et secondaires de pyrolyse

Lorsqu'elle est soumise à un flux thermique important, la biomasse se dégrade pour former des vapeurs de pyrolyse et du charbon. La pyrolyse met en jeu de nombreuses réactions chimiques qui ont lieu au sein de la biomasse ou en phase gazeuse. L'ensemble des réactions qui affectent la dégradation des polymères de la biomasse sont appelées mécanismes primaires [26]. A l'inverse, les mécanismes secondaires englobent les réactions qui ont lieu en phase gazeuse [117].

a. Mécanismes primaires de pyrolyse

i. La dépolymérisation

La dépolymérisation englobe les réactions qui réduisent le degré de polymérisation de l'holocellulose ou de la lignine. Lorsque la dépolymérisation est complète, les produits sont des monomères. Dans le cas de la cellulose, les anhydrosaccharides sont formés par rupture homolytique de la liaison éther $\beta 1 \rightarrow 4$ [118]. L'anhydrosaccharide principal est le lévoglucosan¹⁹, alors que le LAC [119] et le DGP [120] sont présents en quantités plus faibles [121, 122]. La cristallinité de la cellulose a un impact décisif sur la dépolymérisation. En effet, plusieurs auteurs ont montrés que les rendements en lévoglucosan obtenus par pyrolyse de cellulose cristalline sont supérieurs aux rendements obtenus à partir de cellulose amorphe [24, 26].

Similairement, l'hémicellulose peut subir une dépolymérisation au cours de la pyrolyse pour former des anhydrohexoses (lévomannosan, lévogalactosan...) et des anhydropentoses (anhydroxylopyranose) [122, 123]. Cependant, les anhydropentoses sont rarement détectés dans les bio-huiles puisqu'ils sont moins stables que les anhydrohexoses [122]. Enfin, les produits de la

¹⁹ Lévoglucosan : 1,6-anhydro- β -D-glucopyranose, LAC : 1-hydroxy-3,6-dioxabicyclo[3.2.1]octan-2-one et DGP: 1,4:3,6-dianhydro- α -D-glucopyranose

dépolymérisation de la lignine sont le coniféraldéhyde et le sinapinaldéhyde ainsi que les espèces possédant un motif phénol, guaiacol ou syringol.

L'origine des oligomères - anhydro-oligosaccharides et oligomères aromatiques²⁰ - est mal connue. Certains auteurs affirment qu'ils proviennent d'une dépolymérisation incomplète de l'holocellulose ou de la lignine probablement due à un temps de séjour trop faible des vapeurs [53, 61, 66, 124]. D'autres, à l'inverse, considèrent que ces espèces se forment par repolymérisation des monomères [64, 125]. Teixeira *et al.* [66] ont montré que les aérosols générés par pyrolyse de cellulose contiennent des anhydro-oligosaccharides (cellobiosan et cellotriosan). Selon ces auteurs, ces anhydro-oligosaccharides n'ont pas le temps d'être complètement dépolymérisés puisqu'ils sont éjectés rapidement de la cellulose qui peut être localement à l'état de liquide bouillonnant (figure 19). Il est très probable que la théorie de l'éjection thermique d'oligomères s'applique aussi à la pyrolyse de la lignine [124]. Par extension, nous considérons que la formation d'aérosols à partir de biomasse est un mécanisme primaire car elle résulte directement de la dégradation de la cellulose et de la lignine.

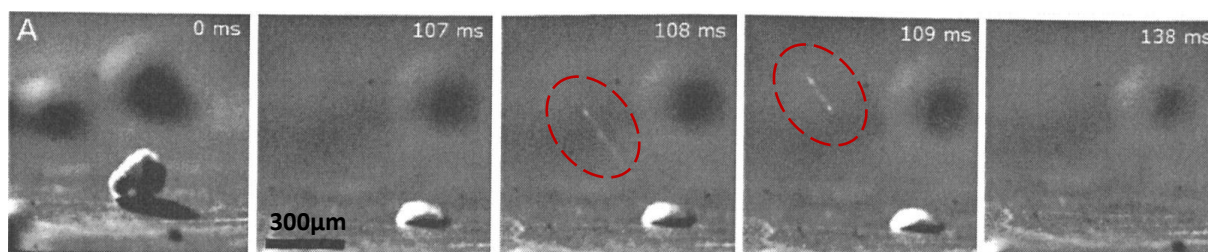


Figure 19 Formation d'aérosols (en pointillés rouges) à partir de cellulose cristalline déposée sur une plaque à 700°C filmée avec une caméra ultrarapide. A partir de 107ms, la cellulose est à l'état de liquide bouillonnant. Les aérosols sont générés par l'explosion des bulles de gaz qui se forment au sein de la phase liquide. Ils sont composés en grande partie d'anhydro-oligosaccharides (d'après [66])

ii. La fragmentation

La fragmentation désigne l'ensemble des réactions qui causent la rupture de liaisons covalentes au sein des monomères qui constituent l'holocellulose et la lignine [123]. Les réactions de fragmentation sont aussi appelées réactions d'ouverture de cycles (« ring scission ») [122]. Les produits de la fragmentation sont des molécules linéaires à chaîne courte qui possèdent des groupements acides carboxyliques, aldéhydes, cétones et alcools [123]. La figure 20 montre que les principales espèces issues de la dépolymérisation de la cellulose sont les anhydrosaccharides présentés précédemment. Cette figure illustre, en outre que la fragmentation entre en compétition avec la dépolymérisation.

²⁰ Le terme « oligomère aromatique » désigne à la fois la lignine pyrolytique qui provient d'une dépolymérisation incomplète de la lignine et les oligomères formés par repolymérisation de monomères aromatiques

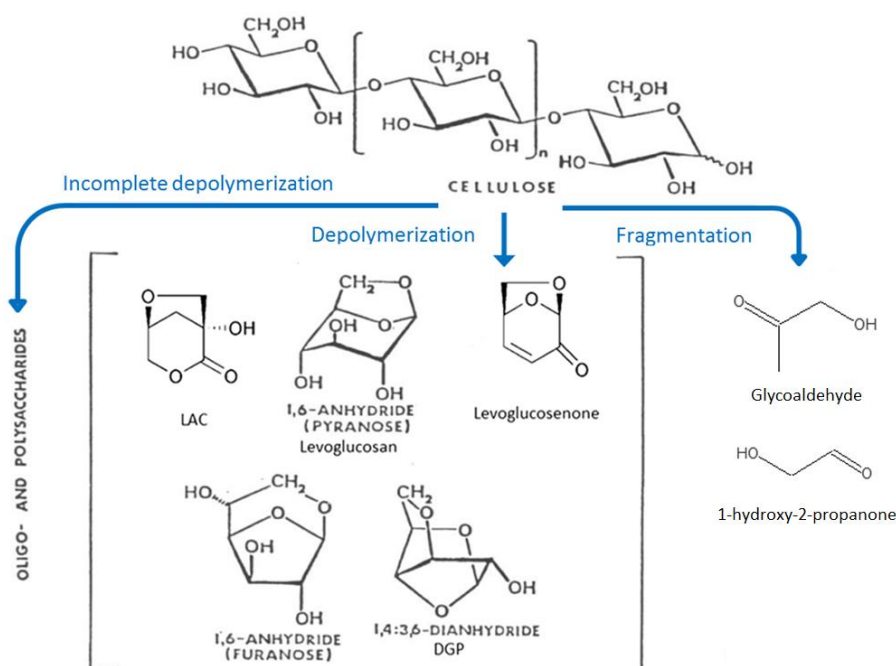


Figure 20 Mécanismes primaires de fragmentation et dépolymérisation de la cellulose (adapté de [66, 121, 126, 127]).

Comme l'indique la figure 20, le 1-hydroxy-2-propanone et le glycoaldéhyde se forment au détriment des anhydrosaccharides [118]. L'acide acétique est un produit de fragmentation présent en grande quantité dans les bio-huiles [122]. Il est principalement formé par fragmentation des groupements acétyles de l'hémicellulose représentés sur la figure 5 [31, 122, 128, 129].

iii. La carbonisation

La carbonisation désigne les réactions de conversion de la biomasse en charbon. Le charbon est une structure polyaromatique formée par l'agglomération de noyaux aromatiques peu substitués comme le benzène [123]. La carbonisation est un processus lent qui requiert un faible flux thermique et un temps de séjour long. Elle s'accompagne de réactions de décarboxylation et de déshydratation [130]. La carbonisation entre en compétition avec la fragmentation et la dépolymérisation. Notons que seules les réactions de fragmentation et de dépolymérisation génèrent des vapeurs de pyrolyse. Les conditions opératoires de pyrolyse flash sont choisies de telle sorte qu'elles permettent de limiter les réactions de carbonisation.

b. Mécanismes secondaires de pyrolyse

i. La repolymérisation

La plupart des monomères produits par dépolymérisation de la lignine sont réactifs et ont donc tendance à repolymériser. Ces monomères sont substitués par des fonctions hydroxy et méthoxy ainsi que par une chaîne alkyle comportant généralement une liaison double ainsi qu'une fonction carbonyle [62, 64]. D'après les travaux de Bai *et al.* [64], la repolymérisation est principalement initiée par la très forte réactivité des liaisons doubles qui réagissent probablement en formant une liaison de type stilbène. Kodaira *et al.* [131] ont identifié le 4-[3-(4-hydroxy-3-methoxyphenyl)-1-butenyl]-2-methoxyphenol comme étant l'un des produit formé par polymérisation du 4-vinylguaïacol (figure 21), confirmant ainsi la forte réactivité des liaisons doubles. Les fonctions méthoxy et carbonyle sont légèrement moins réactives que la liaison double. Enfin, la liaison hydroxy est stable en l'absence d'autres groupes fonctionnels [64].

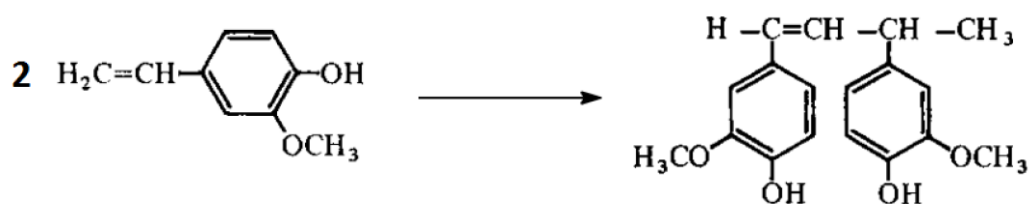


Figure 21 Repolymérisation du 4-vinylguaiacol par formation d'une liaison C-C entre les deux chaînes alkyles insaturées, très réactives (d'après [131]).

Les mécanismes de polymérisation des anhydrosaccharides ainsi que leurs réactivités ont été relativement peu étudiés. Cependant, des anhydrosaccharides contenant jusqu'à sept monomères ont été détectés dans les bio-huiles [61]. De plus, il a été montré que la repolymérisation des anhydrosaccharides peut avoir lieu en phase liquide à température ambiante notamment lors du stockage des bio-huiles [37].

ii. La recondensation

Tout comme les réactions de repolymérisation, les réactions de recondensation mettent en jeu la formation de liaisons covalentes en phase gazeuse. Cependant, la repolymérisation a lieu à partir d'espèces issues de la dépolymérisation alors que la recondensation désigne les réactions qui ont lieu entre les espèces obtenues par fragmentation, c'est-à-dire, essentiellement entre des molécules à chaîne courte. Par exemple, l'acide acétique et le 1-hydroxy-2-propanone peuvent réagir et former du 1-acétyloxy-2-propanone par estérification (figure 22). D'autre part, de l'acétone peut être formé à partir de deux molécules d'acide acétique par condensation cétonique (figure 23) [132-134].

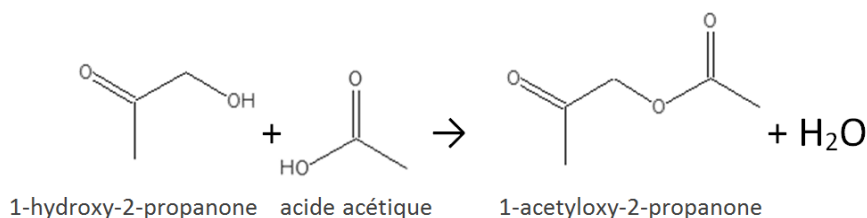


Figure 22 Formation de 1-acétyloxy-2-propanone par estérification à partir d'acide acétique et de 1-hydroxy-2-propanone.

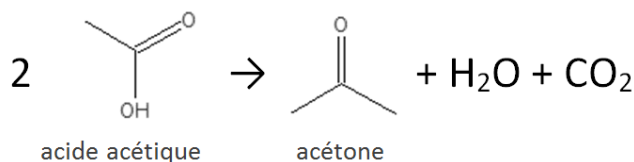


Figure 23 Conversion de l'acide acétique en acétone par condensation cétonique.

iii. Le craquage

Le craquage²¹ regroupe l'ensemble des réactions qui mettent en jeu la rupture d'une liaison covalente des espèces en phase gazeuse. Elles se distinguent des réactions de fragmentation qui ont lieu au sein des polymères de la biomasse lignocellulosique. Les réactions de craquage incluent les réactions de déméthylation, de désalkylation, de décarboxylation, de déshydratation et de décarbonylation [123]. Le craquage thermique de l'acide acétique - produit par fragmentation des groupements acétates de l'hémicellulose - nécessite une température de réaction supérieure à 460°C. Il a lieu selon deux réactions compétitives qui produisent du CH₄ et du CO₂ ou de l'eau et du formaldéhyde [135, 136]. Le craquage de molécules issues de la dépolymérisation de la lignine a été abondamment discuté par Amen-Chen *et al* [137]. Le phénol et le catéchol sont les deux produits principaux du craquage thermique du guaiacol (figure 24). La réaction de craquage du guaiacol a lieu en compétition avec la repolymérisation [137].

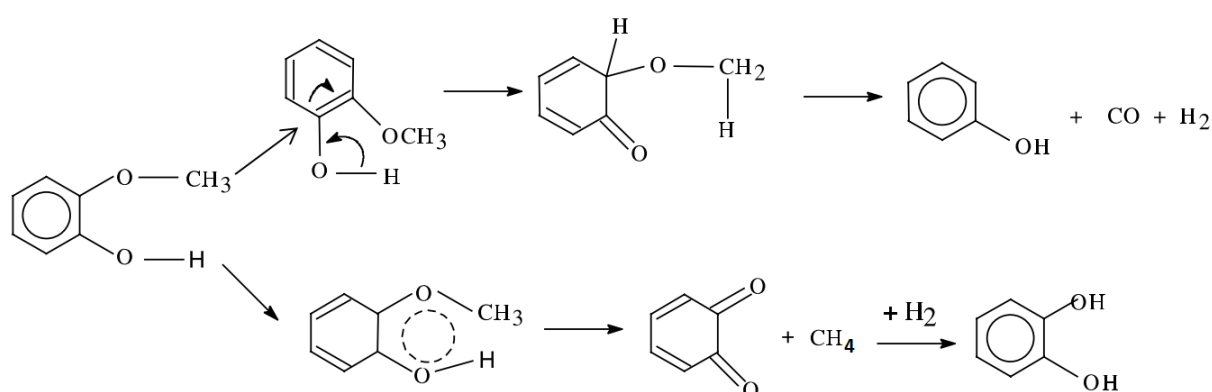


Figure 24 Formation de phénol et de catéchol par craquage thermique du guaiacol (d'après [137])

D'après Collard *et al.* [123], le 5-méthylfurfural, le furfural et l'alcool furfurylique sont obtenus par craquage du 5-hydroxyméthylfurfural qui est un produit de la dépolymérisation de la cellulose (figure 25).

²¹ Ce terme ne doit pas être confondu avec le « craquage catalytique » qui est le terme générique employé pour désigner l'ensemble des réactions qui ont lieu en phase gazeuse (mécanismes secondaires) sur un lit de catalyseur hétérogène. Les réactions de craquage sont catalysées au cours du craquage catalytique, cependant, les catalyseurs influencent aussi fortement les réactions de repolymérisation et de recondensation

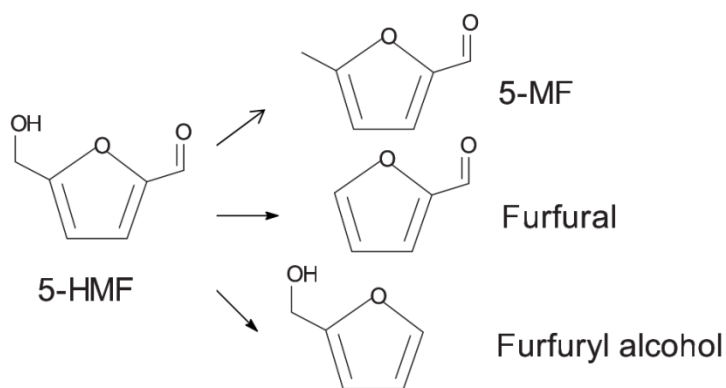


Figure 25 Craquage du 5-hydroxyméthylfurfural (5-HMF) pour former du 5-méthylfurfural (5-MF), du furfural et de l'alcool furfurylique (d'après [26])

2. Pyrolyse de biomasse imprégnée : vers la catalyse des mécanismes primaires

Plusieurs études effectuées au Cirad ont permis de mettre en avant que l'imprégnation de précurseurs catalytiques permet d'orienter les mécanismes primaires de pyrolyse tels que la dépolymérisation, la fragmentation et la carbonisation [26, 27, 138]. Or, notons que seules la dépolymérisation et la fragmentation entraînent la formation de bio-huiles, néanmoins, la catalyse de l'un ou l'autre de ces mécanismes dépend de la nature du précurseur catalytique employé. Par conséquent, nous proposons un état de l'art des différents sels imprégnés dans la biomasse pour catalyser les mécanismes primaires.

a. Effet catalytique des sels imprégnés dans la biomasse ou dans ses constituants

i. Influence des sels contenant des alcalins ou des alcalino-terreux

L'imprégnation de la biomasse - ou de ses constituants - avec des sels de sodium, de potassium, de magnésium et de calcium a fait l'objet de nombreux travaux, notamment car cela permet d'étudier l'effet de ces inorganiques - initialement présents dans la biomasse - sur les mécanismes primaires de pyrolyse. Selon Di Blasi *et al.* [139], l'insertion de 0,2% à 0,6% de KOH dans la biomasse favorise la formation de phénols et diminue les rendements en anhydrosaccharides. Or, ces espèces sont issues respectivement de la dégradation de la lignine et de la cellulose, ce qui suggère que le KOH affecte les mécanismes primaires de dégradation de ces deux polymères.

Selon Shimada *et al.*, l'insertion de NaCl, de KCl et de CaCl₂ dans la cellulose diminue les rendements en lévoglucosan et augmente les rendements en 1-hydroxy-2-propanone. D'après une autre étude, ces résultats sont plus nuancés puisque le CaCl₂ a un effet beaucoup moins marqué que le KCl sur la production de 1-hydroxy-2-propanone et la diminution des rendements en lévoglucosan [140]. De plus, l'imprégnation de CH₃COOK dans la cellulose favorise la décomposition des anhydrosaccharides au profit de molécules légères telles que l'acide acétique et le 1-hydroxy-2-butanone [141]. Or, comme évoqué dans la partie IV.1.a, le lévoglucosan provient de la dépolymérisation de la cellulose alors que le 1-hydroxy-2-propanone, le 1-hydroxy-butanone et l'acide acétique sont des produits de la fragmentation de la cellulose. Ces résultats indiquent que les sels de sodium, de potassium et de calcium catalysent la fragmentation de la cellulose aux dépens de sa dépolymérisation.

Les sels contenant des alcalins et des alcalino-terreux ont aussi un effet sur les produits de dégradation de la lignine. Jakab *et al.* [142] ont montré que l'imprégnation de lignine avec du NaCl catalyse la démethoxylation, c'est-à-dire la formation de phénols à partir d'espèces dérivées du guaiacol ou du syringol. De plus, selon Eom *et al.* [140], CaCl_2 et MgCl_2 favorisent la formation de 4-vinylguaiacol alors que le KCl augmente les rendements en phénol, en guaiacol et en syringol. Ces sels favorisent donc la dépolymérisation de la lignine. De plus, l'augmentation des rendements en charbons en présence de KCl, MgCl_2 et CH_3COOK montre que ceux-ci catalysent les réactions de carbonisation à partir de la cellulose [140, 141]. A l'inverse, le chlorure de calcium inhibe les réactions de carbonisation [140].

ii. Influence des sels contenant des métaux de transition

L'imprégnation de sels de métaux de transition dans la biomasse influence aussi fortement les réactions primaires de pyrolyse [26, 27]. En particulier, l'insertion de $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$ dans la biomasse favorise à la fois les réactions de carbonisation et de dépolymérisation de l'holocellulose [26]. D'autre part, le nitrate de fer favorise la carbonisation mais a un effet plus limité sur la dépolymérisation [26].

L'influence des sels de métaux de transition sur la dépolymérisation de la cellulose est confirmée par Richards *et al.* [143] qui rapportent une hausse des rendements en lévoglucosan en présence de $\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2$, de CuCl_2 , de $\text{Fe}(\text{CH}_3\text{COO})_2$, de FeCl_2 et de FeSO_4 . En outre, une augmentation des rendements en furfural a été obtenue par Font *et al.* et par Beaumont *et al.* en pyrolysant de la biomasse imprégnée avec du MnCl_2 , du CoCl_2 , du CdCl_2 , du CuCl_2 , du NiCl_2 , du CrCl_3 et du FeCl_3 [144, 145]. Similairement, Branca *et al.* ont montré que ZnCl_2 , NiCl_2 et $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ favorisent la production de 1,4:3,6-dianhydro- α -D-glucopyranose (DGP) et de furfural, deux monomères issus de la dépolymérisation de l'holocellulose [146]. A l'inverse, ces auteurs ont observés que les rendements en 1-hydroxy-2-propanone et en glycoaldéhyde - qui sont les principaux produits de la fragmentation - sont divisés par 10 [146]. Ces résultats montrent que les sels de métaux de transition favorisent la dépolymérisation de la cellulose aux dépens des réactions de sa fragmentation.

Un mécanisme de dépolymérisation de la cellulose en présence de Ni^{2+} a été proposé par Collard (figure 26) [26]. Le Ni^{2+} , de par son caractère électrophile, fragilise la liaison glycosidique et entraîne sa rupture.

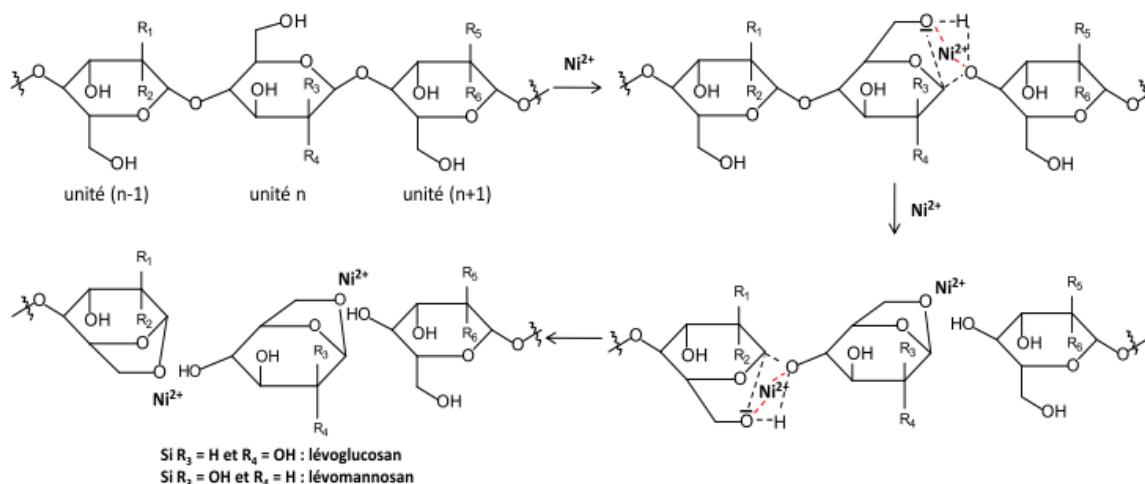


Figure 26 Mécanisme de dépolymérisation catalytique de la cellulose imprégnée avec un sel de nickel. Le cation Ni^{2+} favorise la rupture des liaisons glycosidiques (d'après [26])

Malgré leur impact important sur la dépolymérisation de l'holocellulose, les métaux de transitions ont un effet catalytique limité sur la formation des vapeurs à partir de la lignine. En effet, Jakab *et al.* ont montré que l'insertion de $ZnCl_2$ dans la lignine inhibe la formation de monomères et favorise la carbonisation [142]. Ce résultat a été confirmé par Branca *et al.* qui rapportent une diminution des rendements en phénol, en crésol, en 2-éthylphénol, en syringol et en 4-méthylphénol en présence de $Fe_2(SO_4)_3$ [146].

Malgré le nombre important d'études consacrées à l'imprégnation de sels métalliques et à leurs effets catalytiques, peu d'auteurs ont étudié l'effet des anions qui constituent ces sels. Or, les sels de nitrates, de chlorures, d'acétates et de sulphates se dégradent, sous l'effet de la température, pour former notamment NO_x , HNO_3 , HCl , CH_3COOH , H_2SO_4 et SO_x [147-150]. Il est donc hautement probable que les anions imprégnés - ou leurs dérivés - catalysent les réactions de dégradation de la biomasse.

b. Les anions jouent-ils un rôle catalytique au cours de la pyrolyse ?

A notre connaissance, Richards *et al.* ont été les premiers à suggérer que les anions imprégnés dans la biomasse puissent avoir un rôle catalytique distinct de celui des cations [143]. En comparant l'effet de l'imprégnation dans la biomasse de sels $CuCl_2$, $Cu(CH_3COO)_2$, $FeSO_4$, $FeCl_2$ et $Fe(CH_3COO)_2$ sur les produits de pyrolyse à $350^\circ C$, ces auteurs ont suggéré que les anions acétates étaient dégagés de la biomasse contrairement aux anions sulfates. De plus, l'analyse des bio-huiles a révélé que seules celles produites à partir de sels de sulfates a permis de produire de la lévoglucosénone. Or, plusieurs études ont montré que la lévoglucosénone est formée en présence d'un acide de Brønsted [71, 151, 152], ce qui a poussé Richards *et al.* à suggérer que l'anion sulfate est converti en acide sulfurique au cours de la pyrolyse [143]. D'autre part, Dobelet *et al.* [153] ont imprégné de la cellulose avec du sulfate de fer (III) par adsorption et par échange ionique. Avec cette 2^{ème} méthode, la biomasse ne contenait pas d'anion sulfates. Comme attendu, seule l'imprégnation par adsorption a permis de produire de la lévoglucosénone confirmant ainsi les résultats de Richards *et al.* [143].

La lévoglucosénone est produite par déshydratation du lévoglucosan [151, 154] - lui-même issu de la dépolymérisation de la cellulose - ce qui suggère que l'acide sulfurique est un catalyseur de

déshydratation. Récemment, après avoir imprégné de la biomasse avec H_2SO_4 , H_3PO_4 et H_3BO_3 , Branca *et al.* [146] ont montré que les rendements en eau sont directement proportionnels à la force de l'acide²². En outre, ils ont confirmé que l'acide phosphorique est l'acide le plus efficace pour catalyser la production de lévoglucosénone.

L'imprégnation de biomasse avec des sels de nitrate - $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$, $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$, $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$, $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$ et $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ - a été étudiée par plusieurs auteurs [27, 138, 155-157]. Cependant, l'impact des anions nitrates imprégnés dans la biomasse a bien souvent été sous-estimé. Toutefois, Terakado *et al.* ont montré que, contrairement aux sels de sulfate et de chlorure, la biomasse se décompose de manière explosive en présence de sels de nitrate entre 110°C et 150°C, ce qui laisse présager un impact important des anions nitrates sur les mécanismes primaires de pyrolyse [155].

c. Concentration des métaux dans les charbons

Les études précédentes menées au Cirad ont montré que les métaux restent piégés dans la matrice carbonée et que ceux-ci forment des nanoparticules métalliques finement dispersées au sein de la structure [27]. Plus particulièrement, en pyrolysant de la biomasse imprégnée avec du nitrate de fer et de nickel, Richardson a mis en avant que ces sels se décomposent pour former des nanoparticules de nickel métallique (Ni^0) et d'oxydes de fer (FeO_x) entre 400°C et 500°C [27, 158]. En outre, il a montré que les charbons obtenus à 700°C en présence de ces deux sels sont essentiellement microporeux et possèdent une surface spécifique comprise entre 400m²/g et 500m²/g. Ceci suggère que les charbons produits par pyrolyse de biomasse imprégnée - Ni/C et Fe/C - pourraient potentiellement être utilisés en tant que catalyseurs hétérogènes.

V. Positionnement du sujet de thèse

La conversion de biomasse lignocellulosique par pyrolyse flash représente une alternative prometteuse pour produire des biocarburants et/ou des intermédiaires chimiques biosourcés afin de s'affranchir partiellement de la très forte dépendance aux ressources fossiles.

La pyrolyse flash est un procédé thermochimique connu et maîtrisé. Cependant, son développement à grande échelle est limité par le fait que les bio-huiles contiennent de fortes proportions d'oxygène, entraînant ainsi une faible miscibilité avec les hydrocarbures et une densité énergétique réduite. Les deux principales voies de désoxygénation des bio-huiles sont le craquage catalytique et l'hydrodésoxygénation. Cette dernière a lieu en présence de catalyseurs, sous forte pression partielle de dihydrogène et permet d'obtenir une huile totalement désoxygénée. Notons que les catalyseurs d'hydrodésoxygénation, supportés sur charbon, semblent prometteurs car ils sont très actifs et peu sujets à la désactivation.

Le craquage catalytique s'effectue en absence de dihydrogène, cependant, les bio-huiles obtenues ne sont que partiellement désoxygénées. Cela suggère que les catalyseurs hétérogènes employés - principalement des zéolithes - se désactivent rapidement ou possèdent une faible activité catalytique. Néanmoins, le craquage catalytique peut être vu comme un moyen de réduire l'intensité de l'hydrodésoxygénation et notamment de réduire la quantité de dihydrogène requis. Il convient de

²² Ces acides de Brønsted peuvent être classés par ordre décroissant d'acidité à partir de leurs pKa : $\text{H}_2\text{SO}_4 > \text{H}_3\text{PO}_4 > \text{H}_3\text{BO}_3$

rappeler que le craquage catalytique permet uniquement de catalyser les réactions qui ont lieu en phase gazeuse, c'est-à-dire les mécanismes secondaires de pyrolyse.

Or, il est aussi possible de catalyser directement des mécanismes primaires de pyrolyse - tels que la dépolymérisation, la fragmentation et la carbonisation - en imprégnant des sels métalliques au sein de la biomasse en amont de la pyrolyse. Dans le cas de la pyrolyse flash, l'imprégnation de la biomasse peut-elle permettre de favoriser les mécanismes de désoxygénation afin de produire des bio-huiles faiblement oxygénées ?

L'objectif principal de notre étude est d'évaluer quelle voie de désoxygénation peut être envisagée pour réduire la teneur en oxygène des bio-huiles. Bien qu'elle permette de catalyser les mécanismes primaires, l'imprégnation de la biomasse avec des sels métalliques est-elle plus efficace que le craquage catalytique pour désoxygéner les bio-huiles? Concernant le craquage catalytique, est-il envisageable de développer des catalyseurs hétérogènes efficaces et peu sensibles à la désactivation ? Plus particulièrement, est-il possible d'utiliser un catalyseur supporté sur charbon, issu de la pyrolyse de biomasse imprégnée ?

Pour répondre à cet objectif, notre stratégie a consisté dans un premier temps à tester plusieurs sels métalliques et à évaluer leurs impacts sur les mécanismes primaires de pyrolyse et notamment sur la désoxygénation lorsque ceux-ci sont imprégnés dans la biomasse. Dans un deuxième temps, nous avons étudié l'effet de catalyseurs hétérogènes placés en lit fixe en sortie du réacteur pour catalyser les mécanismes secondaires de conversion des vapeurs de pyrolyse. Etant donné que les catalyseurs qui possèdent une surface acide se désactivent très rapidement, nous avons évalué l'efficacité de catalyseurs supportés sur charbon qui, de par leurs surfaces neutres, sont réputés moins sensibles à la cokéfaction. Pour cela, il nous a semblé intéressant de tester les charbons issus de biomasse imprégnée et de comparer leurs performances avec un support carboné commercial. Dans les deux cas, nous avons tenté de déterminer si l'une de ces voies catalytiques permettait de produire des molécules présentant un intérêt pour une valorisation chimique.

Enfin, nous avons cherché à extrapoler les résultats obtenus à l'échelle d'une filière de production de bio-huiles désoxygénés, dans l'optique de synthétiser des biocarburants. Une telle filière repose nécessairement sur une étape d'hydrodésoxygénation, cependant, la mise en œuvre d'une des voies catalytiques étudiées peut être vue comme un moyen de réduire l'intensité de cette étape. Par conséquent, nous présentons, *in fine*, une étude théorique de production de bio-huiles désoxygénées en associant la pyrolyse flash catalytique et l'hydrodésoxygénation.

Chapitre 2

Matériel et Méthodes

Chapitre 2 Matériel et Méthodes

Ce chapitre est dédié à la description des réacteurs et protocoles expérimentaux ainsi qu'à la présentation des équipements utilisés pour analyser les produits. Dans un premier temps, nous décrivons les protocoles mis en œuvre pour préparer la biomasse imprégnée ainsi que les supports catalytiques carbonés. Puis, nous présentons en détail les deux réacteurs de pyrolyse – réacteur tubulaire à lit fixe et réacteur continu à lit fluidisé - utilisés pour convertir la biomasse imprégnée ainsi que les modifications qui ont été effectuées pour catalyser les vapeurs de pyrolyse dans un lit fixe catalytique. La troisième partie est dédiée à la présentation des dispositifs expérimentaux utilisés pour convertir des molécules modèles – acide acétique et guaiacol – en phase gazeuse sur un lit de catalyseur. Enfin, nous présentons l'ensemble des dispositifs expérimentaux qui ont permis d'analyser la biomasse ainsi que les produits générés au cours de la pyrolyse.

I. Préparation des matériaux catalytiques

L'objectif de cette thèse est d'étudier, d'une part, l'influence de précurseurs catalytiques imprégnés sur les mécanismes de dégradation de la biomasse (chapitre 3). D'autre part, nous avons étudié l'effet catalytique de précurseurs déposés sur un support catalytique pour convertir des vapeurs de pyrolyse (chapitre 4). Dans cette partie, nous décrivons le protocole d'imprégnation utilisé pour insérer le précurseur métallique au sein de la matrice lignocellulosique de la biomasse. Dans un second temps, nous présentons le protocole mis en œuvre pour préparer des catalyseurs supportés sur charbons actifs.

1. Préparation de la biomasse imprégnée

a. Mise en forme de la biomasse

L'*eucalyptus camaldulensis* est un bois dur utilisé dans de nombreux pays pour des applications énergétique ou matériaux. L'*eucalyptus camaldulensis* est fréquemment exploité dans les plantations énergétiques en raison d'un rendement à l'hectare important [159].

Nous nous sommes procuré des troncs d'*eucalyptus camaldulensis* au parc Bangré Wéogho à Ouagadougou au Burkina Faso. Les troncs ont été découpés et broyés après avoir pris soin de retirer l'écorce dont la composition chimique et la teneur en cendres peut varier légèrement. Les copeaux obtenus ont été mélangés pour s'assurer d'avoir un lot homogène. Ces copeaux ont ensuite été tamisés avec une granulométrie de $0,5 < \phi < 2\text{mm}$ pour les essais de pyrolyse en lit fixe et de $0,2 < \phi < 0,5\text{mm}$ pour les essais en lit fluidisé.

b. Imprégnation de la biomasse sous vide

L'imprégnation consiste à intégrer un sel métallique dans la matrice lignocellulosique de la biomasse. Deux protocoles d'imprégnation ont été développés par Richardson au sein de l'unité de recherche : l'imprégnation à pression atmosphérique et l'imprégnation sous vide [27]. Dans les deux cas, la biomasse est imprégnée en excès de solution. Bien qu'elle nécessite d'utiliser une plus grande quantité de précurseur, cette technique permet une imprégnation homogène de tous les copeaux de bois.

Nous avons choisi d'imprégner la biomasse sous vide afin de réduire le temps de contact entre la biomasse et la solution d'imprégnation. En effet, la biomasse – et plus particulièrement l'hémicellulose - est progressivement dégradée au cours de l'imprégnation avec une solution acide [24]. Le protocole utilisé a été légèrement adapté du protocole développé par Richardson [27]. La biomasse est séchée une nuit à l'étuve à 105°C avant d'être imprégnée. Les solutions d'imprégnation ont été préparées à partir de sels de nitrate ou d'acétate fourni par Sigma Aldrich (pureté >97%) : $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$, $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ et $\text{Mn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$.

Le pH des solutions de nitrate métallique est acide mais il varie fortement en fonction de la nature du métal. En effet, la solution de nitrate de fer a un pH très acide alors que les solutions de nitrate de cobalt, de nickel et de cuivre sont faiblement acides. Le pH de la solution dépend directement de la dureté des acides (tableau 4) calculée selon la théorie HSAB (Hard and Soft Acids and Bases) développée par Pearson [160].

Cations	Mn ²⁺	Fe ³⁺	Co ²⁺	Ni ²⁺	Cu ²⁺	Zn ²⁺	Ce ³⁺
Dureté (eV)	9,3	13,1	8,2	8,5	8,3	10,9	11,9

Tableau 4 Dureté des acides de Lewis imprégnés dans la biomasse

Le pH de la solution est un paramètre crucial, en effet un pH trop acide entraîne l'hydrolyse partielle de l'hémicellulose [24]. De plus, Davidsson *et al.* [161] a montré que l'utilisation d'une solution acide réduit la teneur en inorganiques naturellement présent dans la biomasse (principalement K, Ca, Mg et Na). A l'inverse, lorsque le pH est trop élevé, les cations forment un précipité qui empêche d'imprégner la biomasse de manière homogène. La solution de nitrate de fer précipite pour un pH de 2,1 [162] alors que les autres solutions précipitent pour des pH plus élevés. Le pH des solutions d'imprégnation a donc été fixé à 1,9 afin d'éviter la formation de précipités tout ayant le pH le plus élevé possible pour limiter la dégradation de la biomasse.

Le précurseur métallique est dissous dans l'eau distillée (5mL/g de biomasse), puis le pH est ajusté à 1,9±0,1 à l'aide de quelques millilitres d'une solution diluée d'acide nitrique (ratio volumique : 1 HNO_3 : 10 eau) ou avec de l'ammoniaque. Pour une imprégnation à teneur molaire constante (0,5mmol cations/g de biomasse), la concentration de la solution oscille entre 1,2 et 1,8mol/L en fonction de la nature du métal. La biomasse est placée dans un cristalliseur et est recouverte d'une grille maintenue par une masse en acier inoxydable. La solution d'imprégnation est versée dans le cristalliseur. Le volume de solution est suffisant pour immerger la biomasse. Le cristalliseur (contenant le mélange biomasse et solution d'imprégnation) est placé dans une cloche à vide pour être soumis à un vide primaire de 40mbars afin de retirer la majeure partie de l'air présent dans les pores de la biomasse (figure 27). Il est ensuite soumis à un vide secondaire ($P_{\text{secondaire}} = 22\text{mbars}$) pendant 20 minutes. Le cristalliseur est ensuite maintenu à pression atmosphérique pendant 2 heures. La biomasse est filtrée sur Büchner puis lavée avec de l'eau distillée (5mL/g de biomasse) pour retirer les ions qui ne seraient pas fixés à la structure lignocellulosique. La biomasse imprégnée est ensuite placée dans une étuve ventilée à 105°C.

Le faible pH des solutions d'imprégnation réduit la teneur en alcalins et en alcalino-terreux initialement présents dans la biomasse [161], de plus certains auteurs ont montré que ces inorganiques affectaient significativement les rendements en bio-huiles et plus particulièrement les rendements en anhydrosaccharides [163-165]. Afin de distinguer les effets liés à l'acidité de la

solution et les effets catalytiques des cations imprégnés, nous avons préparé de la biomasse lavée en appliquant le protocole d'imprégnation ci-dessus tout en utilisant une solution aqueuse dont le pH a été ajusté à 1,9 avec quelques gouttes d'acide nitrique.

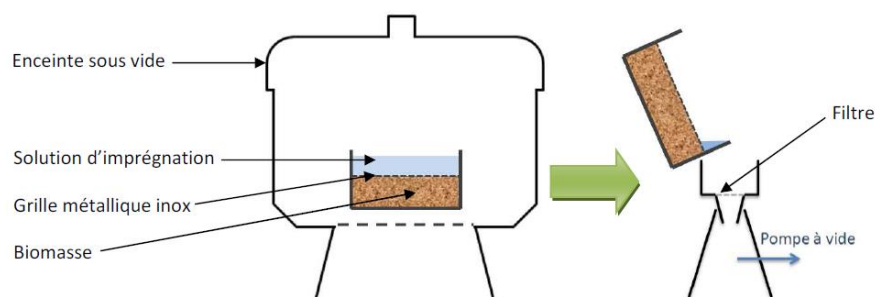


Figure 27 Dispositif expérimental d'imprégnation sous vide en excès de solution

2. Préparation de catalyseurs supportés sur charbons actifs

Un charbon actif commercial (Norit RX1.5 EXTRA) a été utilisé en tant que support catalytique. Il s'agit d'un charbon issu de biomasse, activé à la vapeur et lavé. Ce charbon possède une surface spécifique importante ($1370\text{m}^2/\text{g}$) et une teneur en cendres faible ($< 3\%$). Il se présente sous la forme d'un extrudé ($\phi=1,5\text{mm}$ $L=5\text{mm}$). Ce charbon a été imprégné avec trois précurseurs catalytiques - $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ et $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ – selon un protocole adapté des travaux de Gonçalves *et al.* [166]. Le charbon est séché une nuit à l'étuve. La solution d'imprégnation est préparée à partir du précurseur catalytique dissous sous agitation magnétique dans de l'eau distillée. La solution contient 10mL d'eau et 0,5g de précurseur catalytique par gramme de charbon actif. Le charbon actif et la solution d'imprégnation sont mélangés dans un ballon. L'ensemble est placé sur un évaporateur rotatif. Un vide primaire de 30mbars est appliqué pendant 15 minutes afin de faire pénétrer la solution d'imprégnation dans les pores du charbon. Ensuite, le ballon est placé dans le bain thermostaté préalablement chauffé à 50°C puis la pression est ajustée à 90mbars soit légèrement en dessous de la pression de vapeur saturante²³. La pression est progressivement réduite jusqu'à évaporation complète du solvant (figure 28). Le charbon imprégné est séché une nuit à l'étuve ventilée à 105°C . Le charbon actif est calciné pendant 4h sous atmosphère inerte (N_2) à 400°C (rampe à $5^\circ\text{C}/\text{min}$ pendant 1h20 puis palier de 2h40 à 400°C). L'originalité de cette méthode d'imprégnation repose sur le fait que tous les cations métalliques en solution sont imprégnés sur le support carboné [167].

²³ La pression de vapeur saturante de l'eau à 50°C est de 123mbars.



Figure 28 Dispositif expérimental d'imprégnation mis en œuvre pour imprégner le charbon actif sous vide et à température imposée (à gauche). A droite, charbons actifs imprégnés.

II. Réacteurs de pyrolyse

Les essais de pyrolyse ont été effectués sur un réacteur tubulaire à lit fixe et sur un réacteur à lit fluidisé conçu et construit au cours des travaux de thèse. Le premier réacteur fonctionne en batch et permet d'étudier les mécanismes de pyrolyse à partir de quelques grammes de biomasse. Le réacteur de pyrolyse à lit fluidisé a été développé afin de convertir de la biomasse en continu. Il s'agit d'une technologie directement extrapolable à l'échelle industrielle [43]. Les échanges thermiques dans le lit fluidisé sont environ dix fois plus importants qu'en lit fixe [54], ce qui permet d'augmenter les rendements en bio-huiles [31]. Enfin, des essais de pyrolyse ont été effectués sur un analyseur thermogravimétrique afin de suivre la perte de masse d'un échantillon de biomasse en fonction de la température.

1. Réacteur tubulaire à lit fixe

Ce réacteur de pyrolyse permet d'étudier les mécanismes de décomposition de la biomasse sous atmosphère inerte sur une large gamme de température. Sur ce dispositif, la biomasse est insérée dans le réacteur de pyrolyse à l'aide d'une nacelle fixée sur une tige en métal.

a. Schéma et principe de fonctionnement

Ce réacteur de pyrolyse (figure 29) est constitué d'un four tubulaire horizontal (Pyrox VK65/550) en acier inoxydable ($\phi = 5\text{cm}$, $L = 60\text{cm}$). L'échantillon de biomasse est placé dans une nacelle ($L = 8\text{cm}$, $l = 3\text{cm}$ et $H = 1,7\text{cm}$) fabriquée à partir d'une grille métallique possédant un maillage très fin. La nacelle est maintenue à température ambiante et sous atmosphère inerte dans la chambre d'alimentation pendant la phase de préchauffage du réacteur. La chambre d'alimentation est elle-même refroidie par l'intermédiaire d'un échangeur thermique alimenté en eau. L'ensemble de l'installation est inerté sous N_2 par l'intermédiaire d'un débitmètre massique (Brooks 5850S). Le débit de N_2 a été fixé à $41,7\text{NL/h}$ afin d'évacuer rapidement les vapeurs de pyrolyse pour limiter les réactions de craquage thermique. La sortie du réacteur est connectée à l'étage de condensation par l'intermédiaire d'un

coude flexible maintenu à 430°C à l'aide d'une résistance pour éviter une condensation prématurée des vapeurs de pyrolyse. L'étage de condensation se compose d'un échangeur thermique alimenté en liquide de refroidissement à -15°C. L'échangeur est relié à un filtre électrostatique par un ballon bicol plongé dans un bain thermostaté Julabo F25 ($P_{th}(-20^{\circ}\text{C}) = 0,06\text{kW}$) maintenu à -15°C. Le filtre électrostatique permet de piéger les aérosols par effet Corona. Il est constitué d'une cathode centrée au milieu d'une anode tubulaire branchée à un générateur de tension Glassman High Voltage délivrant une tension de 10kV. La cathode et l'anode sont placées dans un tube en verre ($\phi=4,5\text{cm}$ et $H=30\text{cm}$). L'échangeur et le filtre électrostatique permettent de récupérer la majorité des bio-huiles dans le ballon bicol. En sortie du filtre électrostatique, les vapeurs résiduelles sont piégées dans un piège à billes placé dans le bain froid à -15°C suivi d'un piège contenant du silicagel. Les gaz incondensables sont ensuite recueillis dans un sac d'échantillonnage.

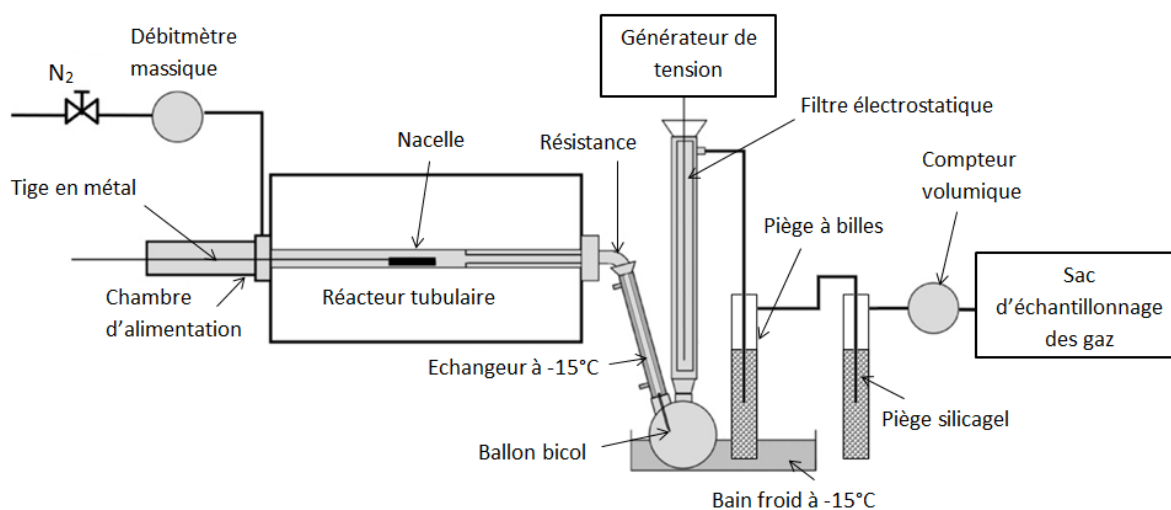


Figure 29 Schéma du réacteur tubulaire à lit fixe.

Les échanges thermiques sont essentiellement convectifs et radiatifs. Le coefficient d'échange thermique sur ce réacteur a été calculé par Jendoubi [38]. Il est de $50\text{W}/(\text{m}^2.\text{K})$ à 500°C . Le profil de montée en température de la biomasse est de type réponse à un échelon de température. Il peut être estimé par l'équation 3.

$$T(t) = T_0(1 - e^{-\frac{t}{\tau}})$$

Équation 3 Profil de température dans le réacteur de pyrolyse à lit fixe

Avec T_0 la température du réacteur et τ le temps caractéristique (figure 30). Expérimentalement, ce temps caractéristique est d'environ une minute. A $t=0$, la vitesse de montée en température est égale à $\frac{T_0}{\tau}$, soit environ $8,3^{\circ}\text{C/s}$ pour $T_0 = 500^{\circ}\text{C}$ et 10°C/s pour $T_0 = 600^{\circ}\text{C}$. Le temps de séjour des vapeurs - calculé par Richardson - est d'environ 2s [27].

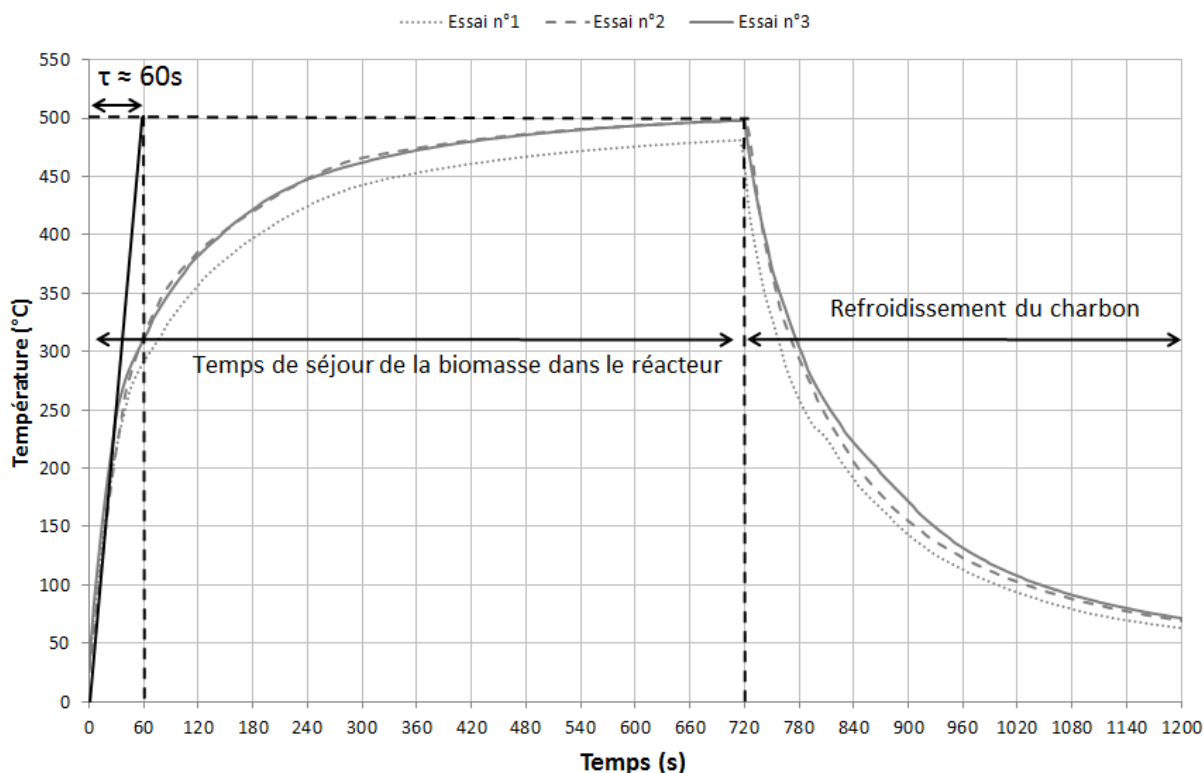


Figure 30 Profils de température mesurés à partir du thermocouple placé dans la biomasse. La température du réacteur est fixée à 500°C, le débit de N_2 est de 41,7NL/h et le temps de séjour de la biomasse est de 12 minutes.

b. Protocole expérimental

Avant chaque essai de pyrolyse, la biomasse est séchée une nuit dans une étuve ventilée à 105°C. La biomasse (environ 6g, granulométrie $0,5 < \phi < 2\text{mm}$) est placée dans la cuillère elle-même maintenue à température ambiante et sous atmosphère inerte dans le sas d'alimentation. L'évolution de la température dans le lit de biomasse est mesurée en continu avec deux thermocouples de type K. Le réacteur est balayé en continu par un débit de N_2 fixé à 41,7NL/h et est préchauffé à 500°C ou à 600°C. Deux tests de fuite sont effectués avant chaque essai de pyrolyse: un test de fuite en débit et un test de fuite pour s'assurer qu'il n'y a plus d'oxygène dans le réacteur. Le premier test consiste à mesurer le débit volumique de N_2 , à vide, en aval de l'étage de condensation. Un débit inférieur à la valeur de consigne signale une fuite. Pour le second test, la teneur en O_2 est mesurée en ligne par une μGC en court-circuitant le sac d'échantillonnage. Le test est validé lorsque la teneur en O_2 est inférieure à 0,1%. Ensuite, le sac d'échantillonnage des gaz est purgé à l'aide d'une trompe à eau. Enfin, la tension de l'électrofiltre est ajustée à 10kV. L'essai de pyrolyse peut commencer lorsque les deux tests de fuite ont été effectués et que le réacteur, la résistance externe et le bain froid ont atteint leurs températures de consigne.

Au début de l'essai de pyrolyse, le chronomètre est lancé et les gaz de pyrolyse sont envoyés vers le sac d'échantillonnage. Au bout de 30s, la nacelle contenant la biomasse est insérée vivement dans le réacteur. Les premières vapeurs de pyrolyse apparaissent une minute après l'insertion de la biomasse dans le réacteur. La majeure partie des vapeurs est piégée dans l'échangeur et le filtre électrostatique. Le piège à billes et le piège contenant du silicagel permettent de récupérer les molécules les plus volatiles (principalement de l'eau et de l'acide acétique...). Au bout de 6 minutes, il n'y a presque plus de vapeurs de pyrolyse. Après 12 minutes, la cuillère est retirée du réacteur et est

placée dans la chambre d'alimentation afin de refroidir le charbon sous atmosphère inerte. Le charbon est récupéré lorsque la température est proche de la température ambiante²⁴. Il est ensuite pesé sur une balance précise à 1mg. Au bout de 16 minutes, le sac d'échantillonnage des gaz est refermé. Les gaz récupérés dans le sac d'échantillonnage sont envoyés vers la μ GC afin de mesurer les teneurs en N_2 , en CO_2 , en CO , en H_2 , en CH_4 , en C_2H_4 et en C_2H_6 (au moins 5 répétitions). Le calcul de la masse de gaz est présenté dans la partie IV.3.

Pour déterminer la masse d'huile de pyrolyse produite, tous les éléments de condensation sont pesés (sur une balance à 1mg) avant et après l'essai. Les bio-huiles condensés dans l'échangeur, le bicol ou le filtre électrostatique sont récupérés avec une quantité connue d'acétone avant d'être analysées. Le piège à billes et le piège à silicagel permettent de récupérer les vapeurs résiduelles qui sont principalement composées de molécules légères. En pratique, ces deux pièges permettent de récupérer moins de 15% des vapeurs de pyrolyse contre plus de 85% qui sont piégées dans le ballon bicol. Par conséquent, les analyses chimiques - GC-MS et Karl Fischer - sont effectuées sur les bio-huiles récupérées dans le ballon bicol et sont supposées représentative de l'ensemble des bio-huiles.

Les rendements sont calculés à partir des masses de biomasse, d'huile de pyrolyse, de charbon et de gaz. Les bio-huiles contiennent entre 20% et 25% d'eau [168], la partie restante constitue la fraction organique. Nous distinguons volontairement le rendement en eau et le rendement de la fraction organique qui est la fraction valorisable des bio-huiles.

2. Réacteur à lit fluidisé

Ce réacteur permet de convertir la biomasse en lit fluidisé sous atmosphère inerte à 500°C. Du sable est utilisé en tant que média fluidisant pour assurer les échanges thermiques avec la biomasse.

a. Schéma et principe de fonctionnement

Ce réacteur à lit fluidisé (figures 31 et 32) a été dimensionné et conçu au Cirad afin de convertir de la biomasse en bio-huiles en continu. Il s'agit d'un modèle réduit à une échelle 1/15 d'un autre réacteur de pyrolyse installé au Cirad [169]. Le réacteur est alimenté en biomasse par un système d'alimentation vibrant connecté à une vis sans fin ($\phi=12\text{mm}$) par l'intermédiaire d'un flexible. L'amplitude de la vibration est réglable afin d'ajuster le débit de biomasse. Le débit maximal est de 80g/h. La vis sans fin est maintenue à faible température par l'intermédiaire d'une double enveloppe dans laquelle circule du liquide de refroidissement (éthylène glycol). Ce système empêche toute dégradation thermique de la biomasse en amont du réacteur. Un faible débit de gaz vecteur ($\approx 0,1\text{NL/min}$) balaye la vis sans fin afin d'éviter une remontée de vapeurs de pyrolyse dans le dispositif d'alimentation. Ce débit est faible afin de ne pas perturber l'hydrodynamique du lit fluidisé.

Le réacteur de pyrolyse a été fabriqué en acier inoxydable²⁵. Il est divisé en deux zones: la zone de préchauffage et la zone de pyrolyse. Ces deux zones sont séparées par un fritté en acier inoxydable.

²⁴ En présence de certains métaux, les charbons de pyrolyse ont un caractère pyrophorique. Un dispositif (non représenté sur le schéma) a donc été mis au point afin de maintenir les charbons pyrophoriques sous une atmosphère appauvrie en oxygène dès la sortie du réacteur.

²⁵ Il s'agit d'un acier X12CrNiSi25-20 d'après norme européenne EN 10027. Il contient 0,12% de C, 25% de Cr, 20% de Ni et des traces de Si.

La zone de préchauffage ($\phi=4\text{cm}$ et $H=25\text{cm}$) contient de la limaille métallique qui permet d'assurer de bons échanges thermiques pour chauffer le gaz vecteur. La zone de pyrolyse ($\phi=4\text{cm}$ et $H=25\text{cm}$) contient le lit de sable fluidisé par le gaz vecteur (N_2). L'alimentation en biomasse avec la vis sans fin se fait à 10cm au-dessus du fritté. La granulométrie du sable impose la vitesse minimale de fluidisation du gaz vecteur. Elle a été estimée à $0,10\text{m.s}^{-1}$ pour une granulométrie fixée à $[400\mu\text{m} - 500\mu\text{m}]^{26}$. Cette valeur est en accord avec celle retenue par Papadakis et al. [55] qui évalue la vitesse minimale à $0,08\text{m.s}^{-1}$ pour une granulométrie de $440\mu\text{m}$. Nous avons fixé la vitesse de fluidisation à $0,18\text{m.s}^{-1}$ afin d'évacuer correctement les charbons produits au cours de la pyrolyse tout en limitant les pertes de sable. La zone de pyrolyse contient deux thermocouples (de type K) qui permettent de mesurer la température de réaction au fond du lit fluidisé et la température au niveau de l'interface sable/biomasse.

En sortie du freeboard, les solides sont séparés des vapeurs par un cyclone ($\phi=2,5\text{cm}$ et $H=5\text{cm}$). Les particules solides (charbon + sable) sont récupérées dans un collecteur et les vapeurs sont envoyées dans un échangeur thermique. Le réacteur est isolé thermiquement et est chauffé par l'intermédiaire de trois résistances indépendantes qui permettent de réguler la température de la zone de préchauffe, de la zone de pyrolyse et de la zone de désengagement (freeboard et cyclone). Une quatrième résistance permet de maintenir la zone entre la sortie du cyclone et le condenseur à une température élevée ($T=430^\circ\text{C}$) pour éviter une condensation prématurée des vapeurs. Cette zone est isolée avec de la laine de verre. Le temps de séjour des vapeurs est estimé à $0,7\text{s}$ (voir calcul dans l'annexe D).

L'étage de condensation a été optimisé afin de maximiser la condensation des vapeurs de pyrolyse. Les différentes configurations qui ont été testées sont présentées dans l'annexe E. Nous avons utilisé un étage de condensation composé d'un échangeur contre-courant à enveloppe externe et d'un filtre électrostatique. Les bio-huiles sont récupérées dans un collecteur commun. L'échangeur ($\phi=2,2\text{cm}$ et $H=34\text{cm}$) a été fabriqué en acier inoxydable en raison des gradients thermiques très importants entre la sortie du réacteur et l'entrée de l'échangeur ($\approx 200^\circ\text{C}/\text{cm}$ selon l'axe du débit de vapeurs). L'échangeur thermique a été dimensionné pour abaisser la température des vapeurs de pyrolyse à la température ambiante. La circulation et la régulation de la température du liquide de refroidissement est assurée par un groupe froid Polystat R4/37/8662R ($P_{\text{th}}(0^\circ\text{C}) = 0,39\text{kW}$). Le filtre électrostatique est constitué d'un tube en verre ($\phi=4,5\text{cm}$ et $h=30\text{cm}$) contenant une cathode centrée au milieu d'une anode tubulaire branchée à un générateur de tension Glassman High Voltage délivrant une tension de 30kV . La différence de potentiel entre la cathode et l'anode permet de piéger les aérosols générés pendant la pyrolyse par effet Corona. L'échangeur et le filtre électrostatique permettent de récupérer plus de 70% des vapeurs de pyrolyse. Pour récupérer les vapeurs résiduelles, la sortie du filtre électrostatique est reliée à un piège rempli de billes de verre et de silicagel et maintenu dans un bain contenant du liquide de refroidissement (Groupe froid : polystat 37, Fisher Scientific). Un plongeur force les vapeurs résiduelles à traverser ce lit. Les vapeurs résiduelles se condensent sur les billes de verre ou sont adsorbées sur le silicagel. Les gaz sont finalement analysés en ligne avec une μGC (Varian CP-4900) et un analyseur de gaz de combustion (Testo 350) placés en dérivation.

²⁶ La vitesse minimale de fluidisation dépend du diamètre et de la densité apparente du sable et de la biomasse, des proportions de mélange ainsi que de la densité et de la viscosité du gaz vecteur.

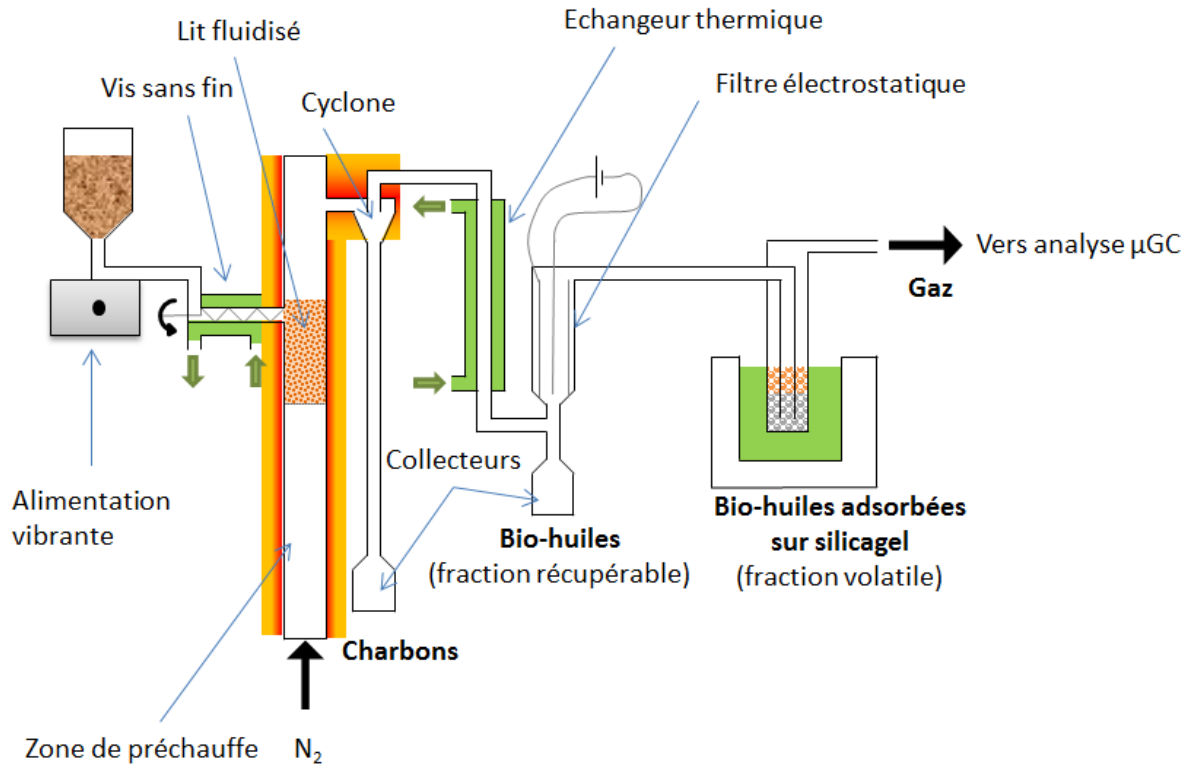


Figure 31 Schéma du réacteur de pyrolyse à lit fluidisé

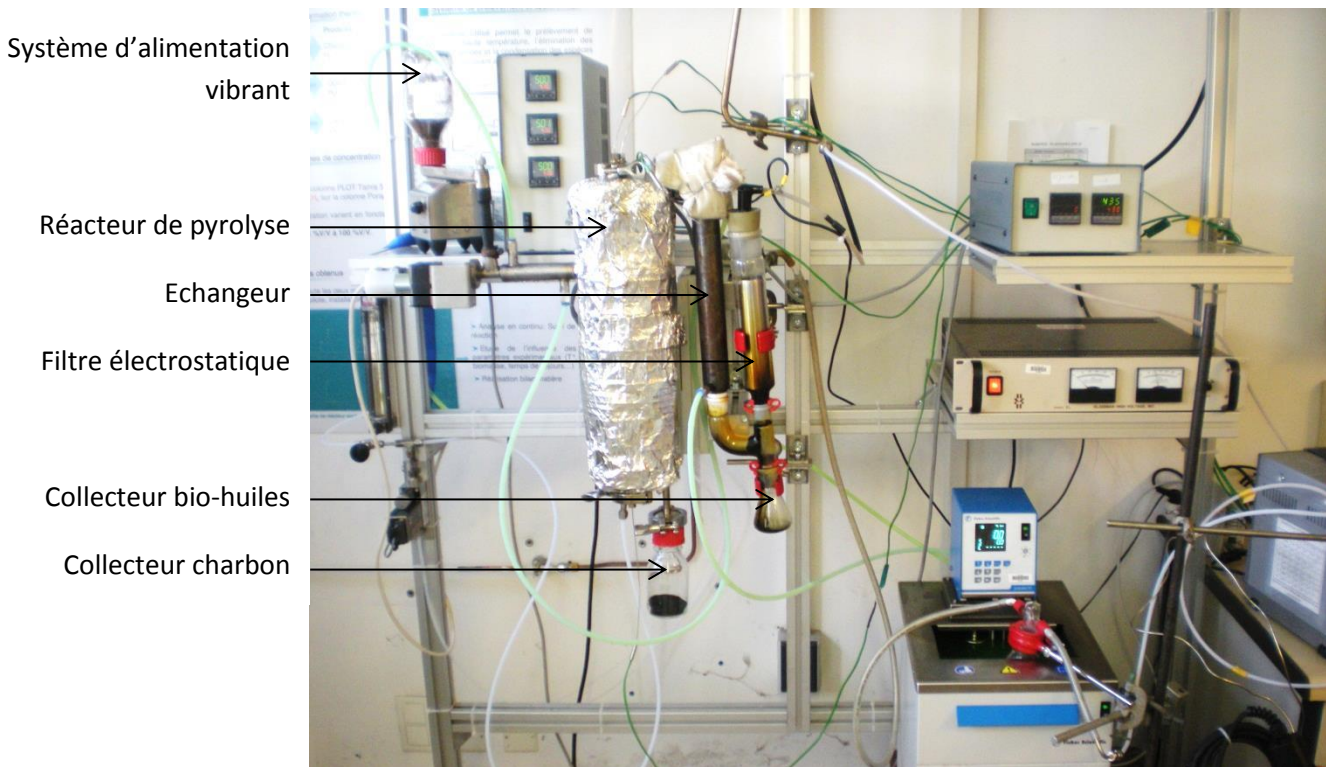


Figure 32 Montage expérimental du réacteur de pyrolyse à lit fluidisé

Les caractéristiques des réacteurs de pyrolyse à lit fluidisé et à lit fixe sont comparées dans l'annexe F.

b. Protocole expérimental

La biomasse est séchée au moins 24h à 105°C avant chaque essai. La granulométrie de la biomasse ($200 < \phi < 500 \mu\text{m}$) est du même ordre de grandeur que celle du sable ($400 < \phi < 500 \mu\text{m}$) pour ne pas perturber les écoulements dans le lit fluidisé. La biomasse est pesée avant d'être placée dans le système d'alimentation. Le sable est inséré dans le réacteur à froid. La hauteur nominale du lit au repos est de 10cm ce qui correspond à 182g de sable. Certains essais de pyrolyse ont été effectués avec un demi lit de sable afin d'étudier l'influence de la hauteur du lit sur les rendements de pyrolyse. Les éléments de condensation (échangeur, filtre électrostatique, piège silicagel...) ainsi que les collecteurs sont pesés avant d'être montés sur le réacteur. Le réacteur est préchauffé et est inerté par le gaz vecteur (N_2). Le débit de gaz vecteur est de 4,7NL/min à 500°C et de 4,2NL/min à 600°C ce qui correspond à une vitesse de fluidisation de $0,18 \text{ m.s}^{-1}$. Cette vitesse a été déterminée expérimentalement, pour assurer la fluidisation du lit et l'évacuation des charbons tout en minimisant les pertes de sable dans le cyclone. La température du liquide de refroidissement est fixée à 0°C. Lorsque la température du réacteur est stable, un test de fuite est effectué pour s'assurer que la teneur en O_2 dans le réacteur est inférieure à 0,1%. Avant d'alimenter le réacteur avec la biomasse, la tension du filtre électrostatique est ajustée à 10kV. Pour une efficacité optimale, le courant dans le filtre électrostatique doit être nul. Un courant non nul traduit la présence d'arcs électriques dans l'électrofiltre.

Au début de l'essai, le système d'alimentation vibrant et la vis sans fin sont mis en marche. Le débit de gaz vecteur et les températures dans le lit fluidisé (2 thermocouples) et dans la zone de préchauffe sont enregistrées par l'intermédiaire d'un logiciel d'acquisition. La composition en gaz est mesurée en ligne avec un μGC (Varian CP-4900) et un analyseur de gaz de combustion (Testo 350). A la fin de l'essai, les éléments de condensation, les collecteurs et le lit de sable sont récupérés et pesés sur une balance précise à 0,1g afin de calculer les masses de charbon et de bio-huile. Le calcul de la masse de gaz produite au cours de la pyrolyse est présenté au paragraphe IV.3.

Comme pour le calcul des rendements sur le réacteur tubulaire à lit fixe nous distinguons l'eau et la fraction organique qui est la fraction valorisable des bio-huiles. La teneur en eau est mesurée par titration Karl-Fischer de l'huile récupérée dans le collecteur. Le collecteur permet de récupérer environ 60% des bio-huiles. Nous faisons l'hypothèse que cette fraction est représentative de l'ensemble des bio-huiles. En conséquence, la teneur en eau des bio-huiles est supposée égale à la teneur en eau des huiles récupérées dans le collecteur. De même les teneurs en molécules organiques - mesurées par GC-MS - ainsi que les teneurs élémentaires en carbone, hydrogène et oxygène sont uniquement mesurées sur la fraction récupérée dans le collecteur et extrapolée à l'ensemble des bio-huiles produites.

c. Couplage d'un lit fixe catalytique au réacteur de pyrolyse à lit fluidisé

Afin de convertir les vapeurs de pyrolyse générées dans le lit fluidisé, un réacteur catalytique à lit fixe ($\phi=4\text{cm}$, $L=25\text{cm}$) est placé entre la sortie du cyclone et l'entrée de l'échangeur (figure 33). Le catalyseur est maintenu dans le réacteur à l'aide d'une grille en acier inoxydable située en sortie du réacteur. Le réacteur est isolé thermiquement et est chauffé à l'aide d'une résistance électrique. Un thermocouple de régulation est placé directement dans le lit de catalyseur. Le protocole expérimental est identique à celui décrit dans le paragraphe II.1.b. Une fois que le test de fuite a été validé, le réacteur catalytique est chauffé à 400°C . Il est maintenu à cette température au moins 1h sous atmosphère inerte. Ceci permet d'activer le catalyseur et de s'assurer que la température est homogène dans le lit. Au bout d'une heure, le réacteur est alimenté en biomasse et les vapeurs sont converties dans le réacteur catalytique. A la fin de la pyrolyse, le gain de masse du lit catalytique est déterminé par différence de pesée. Le catalyseur est récupéré pour être analysé.

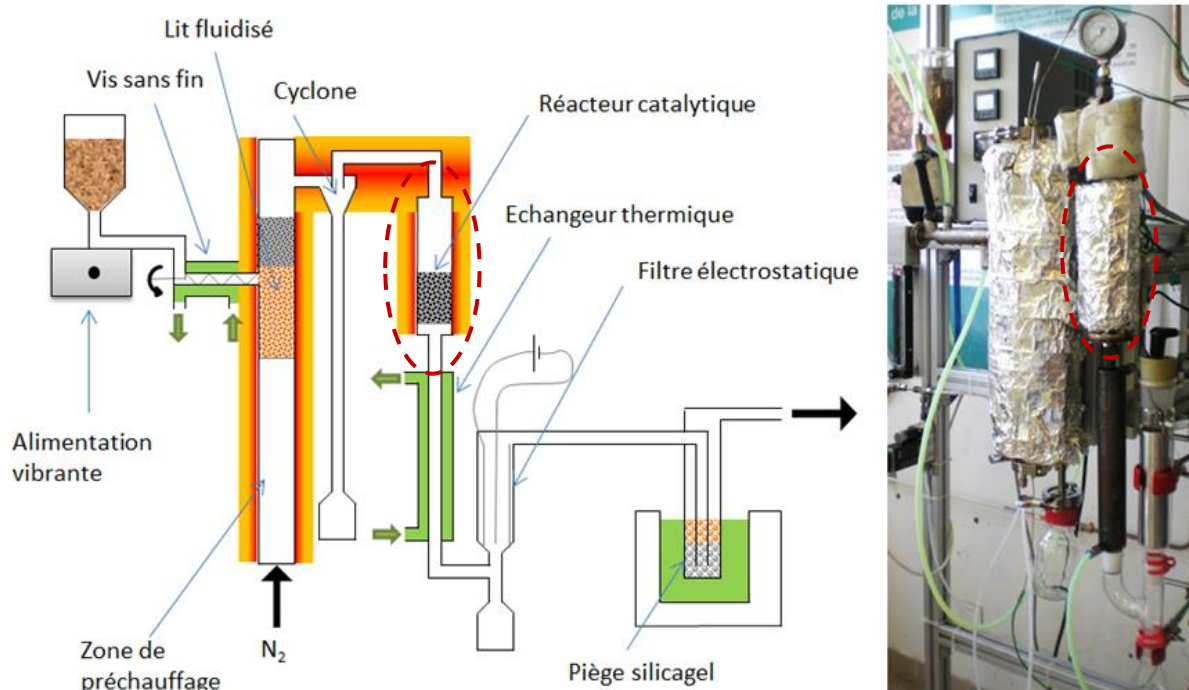


Figure 33 Couplage du réacteur de pyrolyse à lit fluidisé avec le réacteur catalytique (lit fixe)

3. Analyse thermogravimétrique

L'analyse thermogravimétrique est utilisée pour suivre la perte de masse d'un échantillon en fonction de la température sous atmosphère inerte. Les analyses thermogravimétriques ont été effectuées sur un appareil Setsys Evolution 16 (Marque Setaram) présenté sur la figure 34.

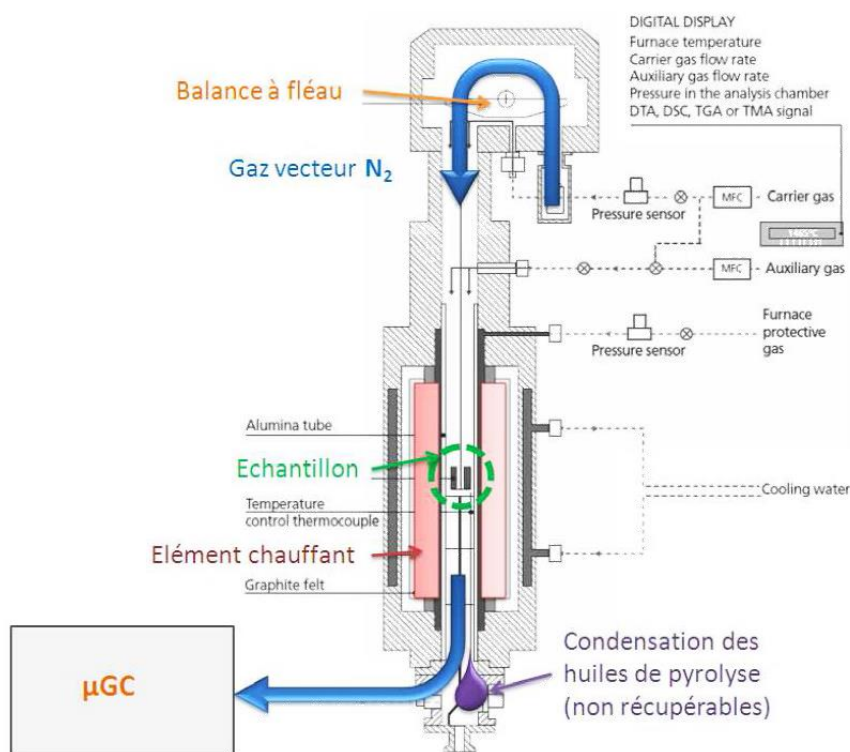


Figure 34 Schéma de l'analyseur thermogravimétrique

La biomasse est séchée une nuit à l'étuve ventilée à 105°C chaque essai. Environ 165mg de biomasse est placée dans un creuset en alumine suspendu à une balance à fléau précise à 10^{-6}g . Afin d'inertier le réacteur, un vide primaire est appliqué puis l'installation est parcourue par un débit de 20mL/min de N_2 . Les gaz sont analysés avec une μGC placée en sortie du réacteur. Un test de fuite est effectué avant chaque essai pour s'assurer que l'atmosphère ne contient plus d' O_2 . La teneur minimale en O_2 acceptable dans le réacteur a été fixée à 0,1%mol. L'échantillon est soumis à un palier à 105°C de 20min afin de s'assurer que l'échantillon n'a pas repris d'humidité. Puis, la température augmente de 105°C à 700°C avec une vitesse de chauffe de $10^\circ\text{C}/\text{min}$. Après un palier de 6min à 700°C , la température diminue rapidement jusqu'à atteindre la température ambiante. La masse de l'échantillon est enregistrée avec un intervalle de temps de 1s. Les vapeurs ne peuvent pas être récupérées, elles se condensent dans la zone basse du réacteur.

III. Conversion de molécules modèles sur lit fixe catalytique

Dans cette partie, nous présentons les deux réacteurs qui ont été utilisés pour convertir l'acide acétique et le guaiacol. L'étude de la conversion catalytique de ces deux molécules modèles a été effectuée à l'IRCELYon. L'acide acétique est l'une des molécules principales des vapeurs de pyrolyse, il est principalement issu de la dégradation des hémicelluloses [26]. Le guaiacol est présent en quantités plus faibles, cependant, il permet d'étudier l'influence du catalyseur sur les produits de dégradation de la lignine.

1. Schéma et principe de fonctionnement

La conversion a lieu à pression atmosphérique, sous atmosphère inerte et à des températures comprises entre 350°C et 450°C. Les catalyseurs ont été broyés finement et tamisés entre 100µm et 180µm afin de limiter les phénomènes de résistance aux transferts qui réduisent l'activité catalytique du catalyseur. Le principe de fonctionnement de ces deux réacteurs est identique. Dans un premier temps, les vapeurs d'acide acétique ou de guaiacol sont générées dans un saturateur maintenu à température constante (figures 35 et 36). Le gaz vecteur passe dans le saturateur pour entraîner une faible pression partielle dans le réacteur préchauffé à la température de réaction souhaitée. Le réacteur est un tube en U contenant un fritté sur lequel est déposé le catalyseur. Il est chauffé par l'intermédiaire d'un four tubulaire amovible. La température est régulée au niveau du lit catalytique avec un thermocouple placé dans un doigt de gant. Les vannes et les raccords reliant le saturateur au réacteur sont maintenus à une température supérieure à la température du saturateur pour éviter que le réactif ne condense.

Les produits de la catalyse sont analysés en ligne (en phase gazeuse) avec un chromatographe (Agilent 4890 pour le banc acide acétique et Agilent 5890 pour le banc guaiacol) couplé avec un détecteur FID. L'injection des produits dans le chromatographe a lieu toutes les 45 minutes.

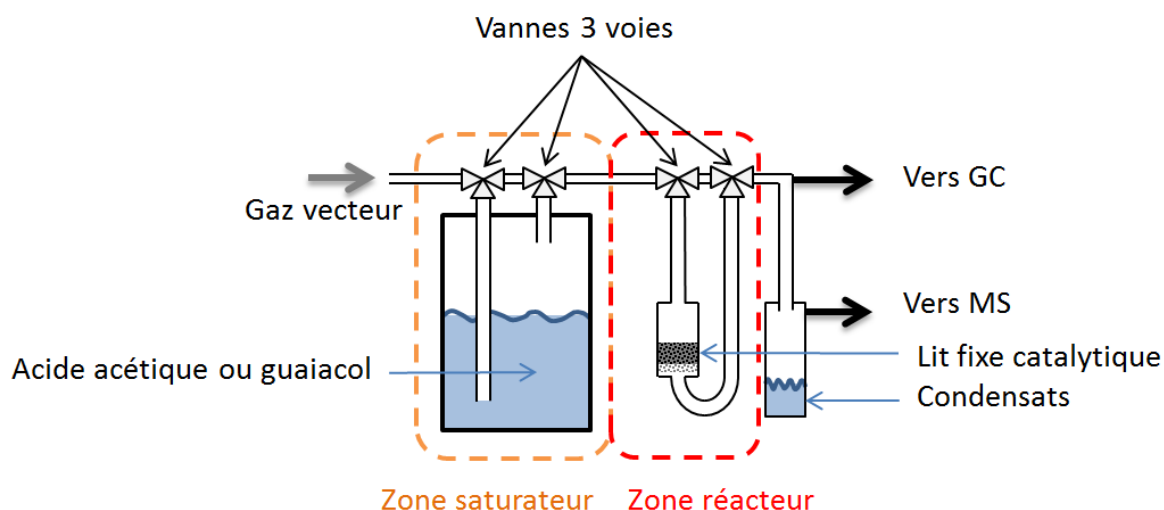


Figure 35 Schéma des dispositifs expérimentaux permettant de convertir l'acide acétique et le guaiacol sur un lit fixe catalytique. Le principe de fonctionnement des deux dispositifs est similaire.

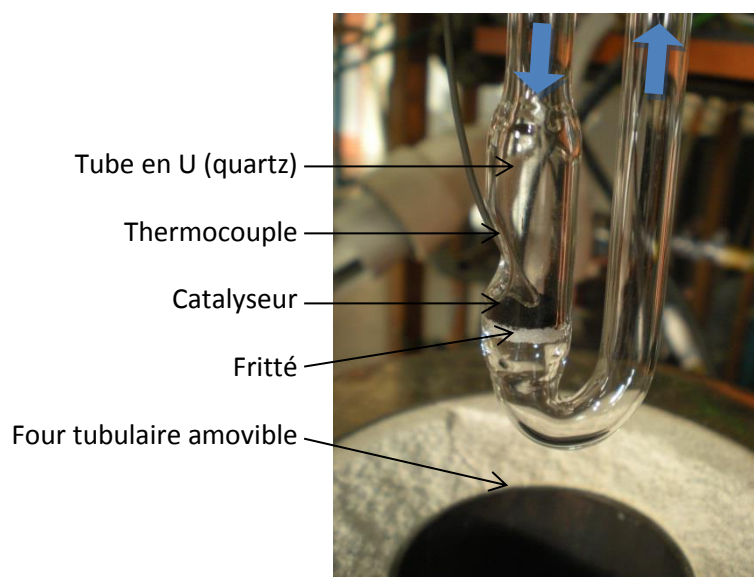


Figure 36 Réacteur catalytique en U utilisé pour convertir les vapeurs d'acide acétique. Les deux flèches représentent les débits entrant et sortant.

Les paramètres opératoires sont détaillés dans le tableau 5.

Banc d'essai	Acide acétique	Guaiacol
Température du saturateur (°C)	40	60
Gaz vecteur	Ar	N ₂
Débit de gaz vecteur (mL/min)	60	28
Pression partielle à la température du saturateur (Pa)	4650	666
Débit molécule modèle (μmol/s)	1,9	0,11
Masse de catalyseur (mg)	50	150
WHSV ²⁷ (h ⁻¹)	8,1	0,3
Température du réacteur (°C)	[350 - 450]	400

Tableau 5 Paramètres opératoires mis en œuvre sur les dispositifs expérimentaux de conversion de l'acide acétique et du guaiacol

2. Protocole expérimental

Le protocole expérimental des deux bancs d'essais est identique. Le guaiacol ou l'acide acétique (Sigma Aldrich, pureté>99%) sont placés dans le saturateur. Le gaz vecteur balaye en continu l'installation. Le catalyseur est pesé avant d'être placé dans le réacteur, préalablement lavé et séché. Un test de fuite est effectué pour s'assurer que le réacteur est relié à l'installation de manière étanche. Le réacteur est préchauffé à la température de réaction souhaitée pendant au moins une heure afin d'activer le catalyseur. Pour s'assurer que le saturateur génère un débit constant d'acide acétique ou de guaiacol, le réacteur est court-circuité à l'aide des vannes 3 voies et les vapeurs sont injectées dans le chromatographe en phase gazeuse. Lorsque le débit d'acide acétique ou de guaiacol est stable – c'est-à-dire lorsque l'aire du pic correspondant ne varie plus – la conversion peut commencer. Les vapeurs d'acide acétique et de guaiacol sont envoyées dans le réacteur catalytique et les produits sont injectés dans le chromatographe. Les produits sont identifiés à partir de leurs

²⁷ Le WHSV (Wheight Hourly Space Velocity ou Vitesse Spatiale Horaire Massique) est défini comme le rapport entre le débit massique de réactifs à traiter sur la masse du lit de catalyseurs. Il est exprimé en h⁻¹.

temps de rétention sur les chromatogrammes obtenus. Ils sont ensuite récupérés dans le condenseur et analysés en GCxGC-MS.

Le taux de conversion de l'acide acétique ou du guaïacol est calculé à partir de l'équation 4 :

$$C_R(t) = 1 - \frac{A_R(t)}{A_{R,ref}}$$

Équation 4 Calcul du taux de conversion d'un réactif R (acide acétique ou guaïacol)

Avec $C_R(t)$ le taux de conversion du réactif R à un instant (t), $A_R(t)$ l'aire à un instant t et $A_{R,ref}$ la moyenne des aires lorsque le réacteur est court-circuité et que le débit généré par le saturateur est stable. L'indice R est utilisé pour les réactifs (acide acétique ou guaïacol). L'indice P est utilisé pour les produits de conversion.

Pour effectuer le calcul des sélectivités, nous supposons que les facteurs de réponses des pics des produits formés sont égaux. Cette hypothèse est justifiée par le fait que les produits de conversion des deux molécules modèles étudiées possèdent un nombre d'atomes de carbone proche respectivement de l'acide acétique et du guaïacol [170]. Les sélectivités sont calculées à partir de l'équation 5 :

$$S_P(t) = \frac{A_P(t)}{A_R(t)} = \frac{A_P(t)}{A_{R,ref} \times C_R(t)}$$

Équation 5 Calcul de la sélectivité envers un produit P lors de la conversion d'un réactif R

Avec $S_P(t)$ la sélectivité envers le produit P à un instant t.

IV. Caractérisation de la biomasse et des produits de pyrolyse

Nous présentons dans cette partie les différentes techniques analytiques mise en œuvre pour caractériser la biomasse et les produits de pyrolyse.

1. Caractérisation des solides : biomasse et charbon

a. Analyse élémentaire

L'analyse élémentaire permet de mesurer la teneur en carbone, en azote et en hydrogène dans des échantillons liquides ou solides. Le protocole expérimental suivant est basé sur les normes ASTM D537 et XP CENTS 15104. L'échantillon est pesé (50 – 100mg) et encapsulé dans une feuille d'étain avant d'être placé dans un tube de combustion chauffé à 960°C et balayé par un flux d'O₂. Les produits de combustion sont envoyés dans un tube de réduction chauffé à 830°C. Ce tube contient un catalyseur à base de tungstène qui permet la réduction des NO_x en N₂. L'excès d'O₂ est piégé sur du cuivre. En sortie du tube de réduction, le CO₂ et l'H₂O sont adsorbés sur un tamis tandis que le N₂ est quantifié à l'aide d'un détecteur à conductivité thermique. Le tamis moléculaire est chauffé progressivement pour permettre la désorption sélective du CO₂ et de l'H₂O qui sont à leur tour quantifiés sur le détecteur. Les teneurs en carbone, azote et hydrogène sont déterminées par calcul. Les teneurs en oxygène sont calculés par différence après soustraction éventuelle de la teneur en cendres de l'échantillon. L'erreur commise sur la mesure des teneurs en carbone, azote et hydrogène est respectivement de 0,1% ; 0,1% et 0,05%.

La composition élémentaire de *Eucalyptus camaldulensis* est : C 47,9% ; O 45,7% ; H 6,1% et N 0,3%. Ces données permettent de remonter à sa formule brute : $C_{10}H_{15}O_7$ en négligeant la teneur en azote dans la biomasse.

b. Dosage des macromolécules

Le protocole permettant le dosage de la cellulose, de la lignine et de l'hémicellulose a été décrit par Collard [26]. Dans un premier temps, les extractibles sont retirés de la biomasse par extraction avec un mélange toluène/éthanol (2 :1). Après filtration sur Büchner et séchage à l'étuve, la teneur en extractibles est déterminée par différence de pesée avant et après l'extraction. La biomasse ainsi débarrassée de ses extractibles est ensuite utilisée pour déterminer les teneurs des autres macromolécules. Afin de déterminer la teneur en hémicellulose, la biomasse sans extractibles est placée dans une solution de soude (à 20g/L), maintenue à ébullition pendant 3,5h avec un dispositif de chauffage à reflux. La biomasse est ensuite lavée à l'eau distillée et séchée à l'étuve à 105°C. Etant donné que ce traitement permet de dissoudre uniquement l'hémicellulose, sa teneur est déterminée par différence de pesée. De manière similaire, la teneur en lignine est déterminée, par dissolution de l'holocellulose, en laissant la biomasse sans extractibles dans de l'acide sulfurique à 72% pendant 24h à 10°C. Après lavage à l'eau distillée et séchage à l'étuve, la teneur en lignine est déterminée par différence de pesée. Finalement, la teneur en cellulose est déterminée par calcul à partir des teneurs en extractibles, en hémicellulose et en lignine.

Après dosage, *Eucalyptus Camaldulensis* contient 32% de cellulose, 31% d'hémicellulose, 32% de lignine et 4% d'extractibles. A titre comparatif, Ona et al. [171] estiment la teneur en lignine de *Eucalyptus Camaldulensis* à 24% et Collard [26] a mesuré une teneur de 36%. Ces écarts significatifs peuvent s'expliquer par la forte variabilité de la teneur en lignine en fonction de la hauteur de prélèvement de l'échantillon et de l'âge de l'arbre.

c. Dosage des métaux, des alcalins et des alcalino-terreux

Le dosage des inorganiques a été effectué par le laboratoire SADEF (alcalins, alcalino-terreux et métaux de transition) et par le SCA-CNRS (cérium). Les inorganiques ont été dosés en ICP-MS (SADEF) ou ICP-AES (SCA-CNRS) après une minéralisation par voie humide. Le protocole de minéralisation est encadré par la norme NF EN 13650. L'échantillon (environ 500mg) est broyé finement avant d'être immergé dans l'eau régale (ratio volumique HCl/HNO₃ 14 : 5) portée à ébullition pendant 3h afin de solubiliser les inorganiques. La solution est filtrée et diluée avant d'être analysée en ICP.

d. Teneur en cendres

La teneur en cendres dans les échantillons de biomasse ou de charbon est déterminée par différence de pesée après combustion complète de l'échantillon dans des capsules en céramique. Le protocole expérimental mis en œuvre est encadré par la norme XP CENTS 15148, relative aux biocombustibles solides. Le four est programmé de la manière suivante : montée en température jusqu'à 250°C en 50min, palier d'une heure à 250°C, montée en température jusqu'à 550°C en 1h puis palier de 6h à 550°C. Le taux de cendres de *Eucalyptus camaldulensis* est de 0,75%.

Pour les échantillons de biomasse imprégnés, la teneur en alcalins et alcalino-terreux est négligeable. Dans ce cas, nous avons montré expérimentalement qu'une mesure du taux de cendres permettait

d'estimer la teneur du métal imprégné, avec une erreur relative de +/-15% par rapport aux mesures ICP-MS, en effectuant une correction sur le degré d'oxydation des cendres (figure 37).

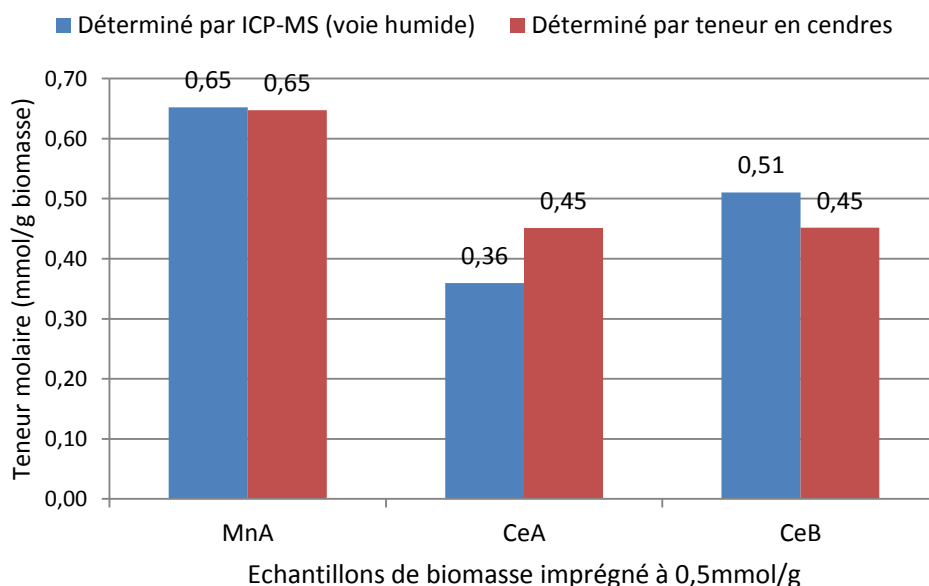


Figure 37 Comparaison des teneurs molaires de biomasse imprégnée déterminées par ICP-MS (voie humide) et à partir des taux de cendres. Les trois échantillons de biomasse contiennent du manganèse (MnA) ou du cérium (CeA et CeB).

e. Microscopie électronique : STEM, TEM et HRTEM

Les charbons obtenus par pyrolyse de biomasse imprégnée et les charbons imprégnés Norit ont été analysés par microscopie électronique afin de visualiser les particules métalliques générés au cours de la pyrolyse ou de la carbonisation. Les caractéristiques des trois microscopes utilisés sont rassemblées dans le tableau 6. Les échantillons de charbon ont été broyés, mis en suspension dans l'éthanol et déposés sur une grille de cuivre. Pour les observations avec le microscope TEM JEOL 1200 EXII, la poudre de charbon a été coulée dans de la résine puis la résine a subi une coupe avec un ultramicrotome (épaisseur de la coupe : 70nm). Le microscope HRTEM JEOL 2010 (figure 38) est couplé à un analyseur EDX (ISIS Oxford Instruments) afin de déterminer la composition élémentaire des zones observées.

Type de microscope	Modèle	Localisation	Tension d'accélération maximale (kV)	Résolution (nm)	Couplage EDX
STEM	Hitachi S-4800	IEM	30	1,5	Non
TEM	JEOL 1200 EXII	UM2	120	0,4	Non
HRTEM	JEOL 2010	IRCELyon	200	0,19	Oui

Tableau 6 Liste des trois microscopes électroniques utilisés pour étudier la structure microscopique des échantillons. STEM : Microscopie électronique à balayage par transmission, TEM : Microscopie électronique en transmission et HRTEM : Microscopie électronique en transmission à haute résolution



Figure 38 Microscope électronique à transmission JEOL 2012 couplé à un détecteur EDX (IRCElyon)

f. Caractérisation aux rayons X : DRX et XPS

Les charbons ont été caractérisés par spectrométrie des photoélectrons X (XPS) et par diffraction des rayons X (DRX). Les analyses XPS ont été effectuées par le laboratoire LCPME (Université de Lorraine) avec un spectromètre Kratos Ultra DLD et une source de rayons X monochromatisée sur la raie K_{α} de l'aluminium ($E_{K_{\alpha}, Al} = 1486,6\text{eV}$). La surface analysée est de $700 \times 300 \mu\text{m}$. Les analyses DRX ont été effectuées à l'IEM et à l'IRCElyon sur des diffractomètres : Philips X'Pert Pro et Bruker D8 Advance A25. Dans les deux cas, la source monochromatique est la composante K_{α} du cuivre ($E_{K_{\alpha}, Cu} = 8050,9\text{eV}$). Le pas de rotation de l'angle 2θ a été réduit sur les échantillons contenant du fer et du manganèse afin de limiter le phénomène de fluorescence et d'obtenir un diffractogramme de meilleur qualité.

g. Mesure de la porosité et de la surface spécifique

La porosité et la surface spécifique des charbons ont été déterminées à partir des isothermes d'adsorption/désorption de l'azote obtenus à partir d'un analyseur Micrometrics ASAP 2010. Les échantillons ont été préalablement désorbés sous vide à une température d'environ 300°C afin de retirer les molécules organiques piégées au cours de la pyrolyse. Dans le cas d'échantillons microporeux, les isothermes ont été obtenus en balayant une large gamme de pressions relatives : de 1 à $5 \cdot 10^{-6}$. La surface spécifique a été calculée à partir de la théorie développée par Brunauer, Emmett et Teller [172]. La taille des pores a été estimée à partir de la méthode MP de Brunauer (Modelless-Pore shape method) qui permet de déterminer la distribution des rayons hydrauliques r_H . Le rayon hydraulique est le rapport du volume poreux V_p par la surface spécifique S_0 ($r_H = V_p/S_0$). La largeur d'un pore est égale à deux fois le rayon hydraulique r_H multiplié par un facteur de forme qui vaut 1 ; $1,4$; 2 et 3 respectivement pour les pores en fente, les pores entre des sphères empilées de façon non ordonnée, les pores cylindriques et les pores sphériques. Les pores des charbons actifs

peuvent être assimilés à des pores en fentes [80] car ils correspondent à l'espace entre deux feuillets de graphite.

2. Analyse des bio-huiles

Nous détaillons dans ce paragraphe les analyses effectuées sur les bio-huiles. Après chaque essai, les bio-huiles sont stockés à 5°C dans des flacons étanches pour limiter les réactions de vieillissement [173].

a. Quantification et identification des espèces par GC-MS

Les bio-huiles sont analysées sur un chromatographe en phase gazeuse (GC Agilent Technologies 6890) couplée à un détecteur MS (MSAgilent Technologies 5975) présenté sur la figure 39. Les pics des chromatogrammes sont identifiés en comparant les spectres à la base de données NIST 2011. Les principales molécules présentes dans les bio-huiles ont été injectées à des concentrations connues pour construire des courbes d'étalonnage.

Pour préparer les échantillons, une masse connue d'huile de pyrolyse est diluée dans 10mL d'acétone avant d'être filtrée sur un filtre en nylon de 0,45µm. 1mL de cette solution est prélevée dans un vial (flacon d'échantillonnage) et est mélangée à 100µL d'une solution contenant une quantité connue de quatre étalons internes deutérés : l'acide acétique D4, le phénol D6, le toluène D8 et le phénanthrene D10. Les vials sont placés sur un porte-échantillon avant d'être injectés dans la colonne faiblement polaire (Agilent DB-1701, L=60m, φ=0,25mm et e_f=0,25µm, 14% cyanopropylphényl et 86% diméthylpolysiloxanne) avec une pipette de 10µL. Après injection, la colonne est chauffée progressivement jusqu'à 270°C selon un programme préétabli selon le mode d'injection (split ou splitless) et la migration des espèces est assurée par un débit constant d'hélium (débit = 1,9mL/min). Ces deux modes d'injections ont été mis en place pour quantifier les espèces légères (mode split, ratio 1 : 10) et les espèces lourdes (mode splitless) [169]. Suite à l'injection, les aires des pics des espèces étalonnées sont déterminées sur les chromatogrammes affichés en mode SIM à partir de l'ion majoritaire de l'espèce considérée. L'ajout des étalons internes permet de s'affranchir de l'erreur de volume commise lors de l'injection. Les concentrations des composés sont calculées - après intégration des pics correspondants - à partir de l'équation 6 :

$$\frac{A_{\text{composé},i}}{A_{\text{étalon interne},j}} = a_{\text{GC-MS},i} \times \frac{c_{\text{composé},i}}{c_{\text{étalon interne},j}} + b_{\text{GC-MS},i}$$

Équation 6 Calcul de la concentration d'un composé i à partir de l'aire du composé i et de l'étalon interne j. Les coefficients $a_{\text{GC-MS}}$ et $b_{\text{GC-MS}}$ sont déterminés par étalonnage

Avec $a_{\text{GC-MS},i}$ et $b_{\text{GC-MS},i}$ les coefficients des droites de calibration de l'espèce i et c la concentration massique (en mg/g d'huile) du composé i ou de l'étalon interne j.

Parmi toutes ces espèces analysables en chromatographie en phase gazeuse, nous distinguerons les espèces identifiées (spectre²⁸ référencé dans la NIST 2011), les espèces quantifiées (molécules dont les courbes de calibration ont été établies) et les espèces non identifiées (spectre non référencé ou

²⁸ Dans ce cas, il est nécessaire d'afficher le chromatogramme en mode SCAN puisque celui-ci permet, contrairement au mode SIM, de montrer l'intégralité du spectre MS de l'espèce à identifier.

faible coefficient de corrélation). Il est à noter que certaines molécules - les oligosaccharides et autres molécules à masse molaire élevées - ne sont pas analysables en chromatographie en phase gazeuse [65]. La masse molaire maximale des espèces identifiées en GC-MS est d'environ 200g/mol.

Un exemple de chromatogramme est présenté sur la figure 40. La liste des molécules quantifiées présentes dans les bio-huiles est donnée dans le tableau 7. La présence de ces molécules dans les bio-huiles a été validée par de nombreux auteurs [60, 63, 141, 174, 175]. Le LAC n'est pas référencé dans la NIST 2011, cependant, le spectre MS obtenu correspond parfaitement au spectre publié par Fabbri *et al.* [175].

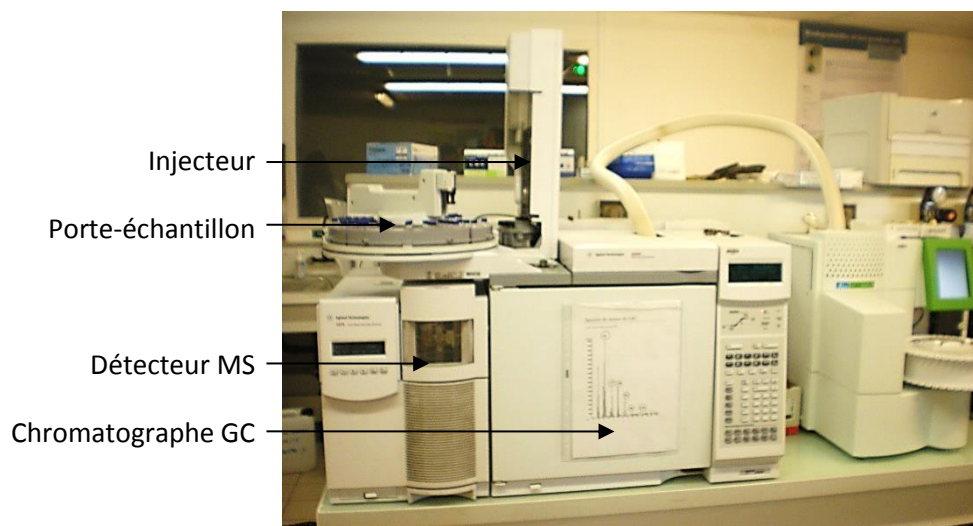


Figure 39 Chromatographe en phase gazeuse couplé à un détecteur de masse (GC-MS)

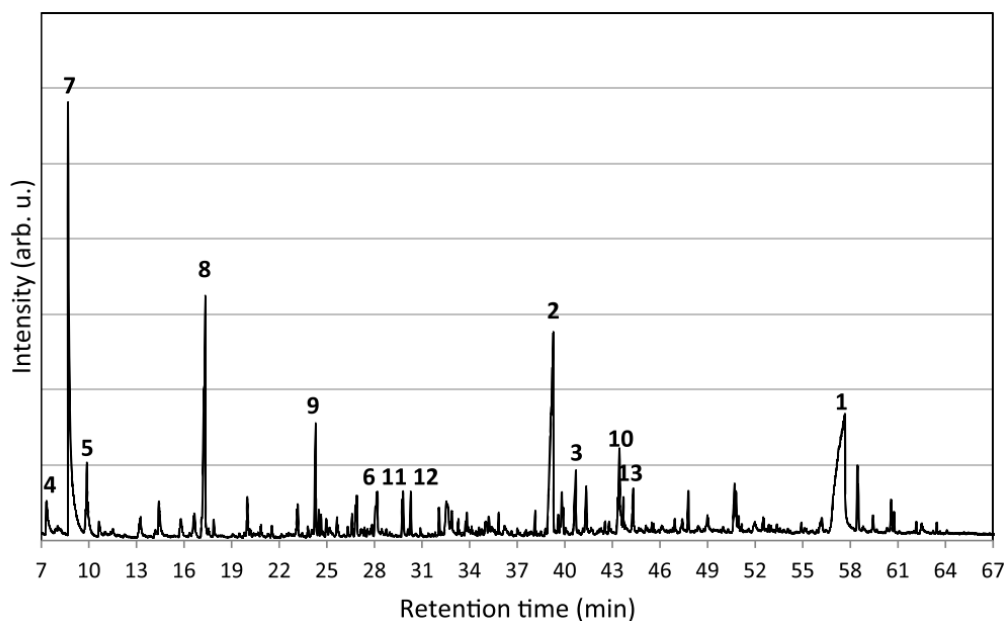


Figure 40 Exemple de chromatogramme d'une huile de pyrolyse obtenue à partir de biomasse imprégnée avec du nitrate de zinc sur le réacteur tubulaire à lit fixe. Le pic de solvant (acétone) a été coupé ($t < 7$ min).

CAS	Molécules	N° Pic
<i>Anhydrosaccharides</i>		
498-07-7	1,6-Anhydro-β-D-glucopyranose (Levogluconan)	1
113781-13-8	1-Hydroxy, (1R)-3,6-dioxabicyclo[3.2.1]octan-2-one (LAC)	2
4451-30-3	1,4:3,6-Dianhydro-α-D-glucopyranose (DGP)	3
<i>Aldéhydes, cétones, acides carboxyliques et alcools</i>		
67-56-1	Méthanol	-
50-00-0	Formaldéhyde	-
75-07-0	Acétaldéhyde	-
141-46-8	Glycolaldéhyde (hydroxyacétaldéhyde)	4
116-09-6	1-hydroxy-2-propanone	5
5077-67-8	1-hydroxy-2-butanone	-
592-20-1	1-acétyloxy-2-propanone	-
64-18-6	Acide formique	-
64-19-7	Acide acétique	7
79-09-4	Acide propionique	-
930-30-3	2-cyclopenten-1-one	-
2758-18-1	3-méthyl-2-cyclopenten-1-one	-
10493-98-8	2-hydroxy-2-cyclopenten-1-one	-
765-70-8	3-méthyl-1,2-cyclopentanedione	6
<i>Furanes</i>		
98-01-1	Furfural	8
620-02-0	5-méthylfurfural	9
67-47-0	5-hydroxyméthylfurfural	10
98-00-0	Alcool furfurylique (2-furanméthanol)	-
<i>Phénols, guaiacols et syringols</i>		
108-95-2	Phénol	11
95-48-7, 106-44-5 et 108-39-4	o-crésol, m-crésol et p-crésol	-
95-65-8 et 105-67-9	3,4-diméthylphénol et 2,4-diméthylphénol	-
123-31-9	Hydroquinone (4-hydroxyphénol)	-
90-05-1	Guaiacol	12
93-51-6	4-méthylguaiacol	-
2785-89-9	4-éthylguaiacol	-
7786-61-0	4-vinylguaiacol (2-méthoxy-4-vinylphénol)	-
97-53-0 et 97-54-1	4-allylguaiacol (eugénol) et 4-propenylguaiacol (isoeugénol)	-
91-10-1	Syringol	13

Tableau 7 Liste des principales molécules quantifiées en GC-MS. Le numéro de pic correspond au chromatogramme présenté sur la figure 40.

b. Identification des pics coélués en GCxGC-MS

Les analyses GC-MS permettent d'identifier un grand nombre de composés dans les huiles de pyrolyse, cependant il arrive que certaines molécules aient des temps de rétention très proches ce qui rend leur distinction difficile en GC-MS. Deux méthodes peuvent être mise en œuvre pour analyser des bio-huiles d'une telle complexité : l'utilisation d'un logiciel de déconvolution ou l'injection de l'échantillon dans un chromatographe contenant deux colonnes de polarités différentes (CGxGC). Ce paragraphe traitera de la deuxième méthode.

Le chromatographe (Agilent 6890N) est équipé d'un jeu de deux colonnes de polarités différentes installées en série et séparées par une troisième colonne courte de type silice fondue ($\phi=0,25\text{mm}$ et $L=1\text{m}$), aussi appelée modulateur. Dans un 1^{er} temps, l'échantillon injecté migre dans la 1^{ère} colonne moyennement polaire (Agilent VF 1701, $\phi=0,25\text{mm}$, $L=30\text{m}$ et $e_f=0,25\mu\text{m}$). En sortie de cette colonne les espèces sont condensées dans le modulateur soumis à un jet d'azote liquide pendant 12s. Au bout de 12s, le modulateur est chauffé rapidement à 280°C afin de re-vaporiser les espèces condensées et de les injecter dans la 2^{ème} colonne polaire (DB1, $\phi=0,1\text{mm}$, $L=2\text{m}$ et $e_f=0,1\mu\text{m}$). Le modulateur permet d'alterner les cycles de condensation/vaporisation afin de temporiser l'injection dans la 2^{ème} colonne. Enfin, les espèces sont analysées à l'aide d'un détecteur MS (Agilent 5975B). Un chromatogramme 2D est présenté sur la figure 41. Sur un chromatogramme 1D les deux espèces entourées en pointillées rouge seraient coéluées.

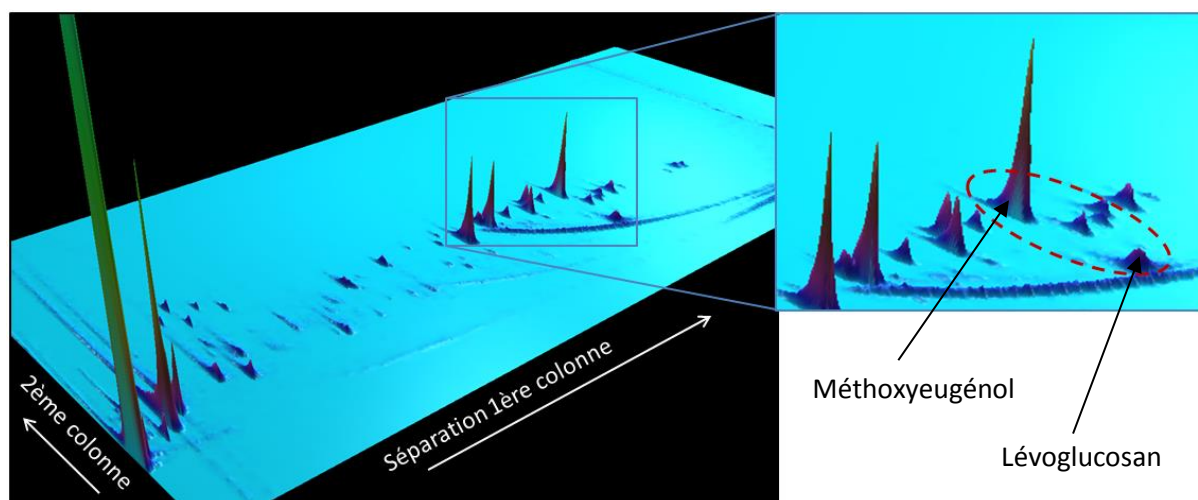
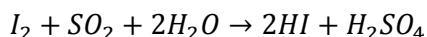


Figure 41 Chromatogramme 2D obtenu en GCxGC-MS en injectant de l'huile de pyrolyse issue du réacteur à lit fluidisé. Le méthoxyeugénol et le lévoglucosan sont séparés par la deuxième colonne polaire. Sur un chromatogramme 1D, le méthoxyeugénol et le lévoglucosan sont coélués.

c. Détermination de la teneur en eau par titration Karl Fischer

La teneur en eau dans un échantillon de bio-huile est mesurée par titration Karl Fischer sur titrateur Mettler Toledo V20 (figure 42). Cette méthode est basée sur la réaction d'oxydation du dioxyde de soufre par l'iode en présence d'eau (équation 7).



Équation 7 Equation chimique du dosage de l'eau par la méthode de Karl Fischer

Le dosage s'effectue dans une cellule préalablement remplie de solvant (méthanol). Dans un premier temps, l'échantillon de bio-huile est injecté dans la cellule. Puis la teneur en eau est dosée avec un titrant contenant les réactifs fournis par Sigma Aldrich (Méthanal composite). L'évolution de la réaction est suivie par la mesure du potentiel de la solution avec une électrode au platine. Lorsque la réaction est totale (Potentiel de l'électrode < 100mV), la masse d'eau contenue dans l'échantillon est calculée à partir du volume de titrant injecté.

L'erreur relative a été déterminée expérimentalement sur des échantillons de bio-huile, elle a été estimée à +/-1,5%.

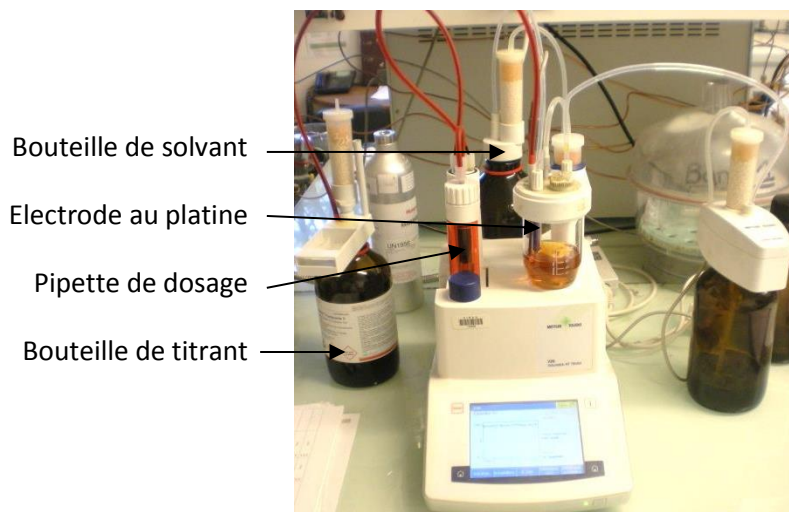


Figure 42 Titrateur Karl Fischer permettant de doser la teneur en eau des bio-huiles

d. Détermination du PCI

Le PCI est obtenu à partir du PCS, lui-même déterminé après combustion complète des échantillons sur un Calorimètre Parr 6200. L'échantillon d'huile est pesé ($m_{\text{bio-huile}} \approx 0,8\text{g}$) et est ensuite placé dans une gélule en gélatine ayant une chaleur de combustion connue ($\text{PCI}_{\text{gélatine}} = 18,3\text{MJ/kg}$). La gélule est insérée dans la bombe calorimétrique puis celle-ci est remplie sous forte pression de dioxygène ($P_{\text{O}_2} = 27 \text{ bar}$) afin d'assurer une combustion complète. La bombe calorimétrique est placée dans un bac contenant $2000\text{g} \pm 0,1\text{g}$ d'eau distillée à $21^\circ\text{C} \pm 1^\circ\text{C}$. La température dans le bac d'eau est mesurée à l'aide d'un thermocouple précis à $0,1^\circ\text{C}$. La combustion est amorcée par un fil d'allumage à base de platine. Le PCS est calculé à partir de l'écart de température mesuré par le thermocouple en tenant compte de la masse de bio-huile après correction de l'énergie apportée par le fil d'allumage et par la gélule.

Le PCS de la fraction organique est calculé à partir de l'équation 8 :

$$\text{PCS}_{\text{orga}} = \frac{\text{PCS}_{\text{bio-huile}}}{1-x_{\text{eau}}}$$

Équation 8 Calcul du PCS de la fraction organique liquide connaissant la teneur en eau de l'huile

Avec x_{eau} la teneur en eau dans l'huile de pyrolyse mesurée par titration Karl Fischer.

Le PCI est calculé à partir du PCS (équation 9) :

$$\text{PCS}_{\text{orga}} = \text{PCI}_{\text{orga}} + \frac{m_{\text{H}_2\text{O,combustion}}}{m_{\text{orga}}} L_v$$

Équation 9 Calcul du PCS à partir du PCI

Avec m_{orga} la masse de la fraction organique et $m_{\text{H}_2\text{O,combustion}}$ la masse d'eau produite par combustion. L_v est l'enthalpie de vaporisation massique de l'eau avec $L_v(100^\circ\text{C}) = 2,25\text{MJ/kg}$.

$$\text{Or, } m_{\text{H}_2\text{O,combustion}} = x_{\text{H,orga}} \times m_{\text{orga}} \frac{M_{\text{H}_2\text{O}}}{2M_{\text{H}}} \approx 9x_{\text{H,orga}} \times m_{\text{orga}}$$

Équation 10 Estimation de la masse d'eau théoriquement produite par combustion de l'échantillon à partir de sa teneur massique en hydrogène

Avec $x_{H,orga}$ la teneur en hydrogène dans la fraction organique déterminée à partir des analyses élémentaires. En supposant que la masse molaire de l'eau M_{H_2O} et que la masse atomique de l'hydrogène M_H valent respectivement 18g/mol et 1g/mol.

Finalement, le PCI de la fraction organique est calculé à partir de l'équation 11 :

$$PCI_{orga} \approx PCS_{orga} - 9x_{H,orga}L_V$$

Équation 11 Calcul du PCI à partir du PCS connaissant la teneur massique en hydrogène de l'échantillon considéré

La mesure du PCS est effectuée deux fois pour s'assurer de la répétabilité de la mesure. L'erreur absolue – déterminée expérimentalement - est inférieure à 0,2MJ/kg.

e. Chromatographie par perméation de gel (GPC)

La chromatographie par perméation de gel (GPC), aussi appelée chromatographie d'exclusion stérique, est une technique de chromatographie en phase liquide utilisée pour mesurer la distribution des masses molaires de bio-huiles. Les analyses GPC ont été effectuées à l'IRCELyon sur un chromatographe Agilent 1200 series équipé de deux colonnes de 50Å et 500Å maintenues à 35°C et d'un détecteur à index de réfraction différentiel. Les échantillons sont dilués à 5% dans le THF avant d'être injectés dans l'appareil. La migration des espèces est assurée par débit de 1mL/min de THF. L'appareil est calibré entre 162g/mol et 55100g/mol à partir de standards à base de polystyrène. Les chromatogrammes obtenus sont normalisés. Les résultats sont exprimés en « g/mol équivalent polystyrène ». Enfin, les intensités sont normalisées à 100%.

La proportion d'espèces possédant une masse molaire comprise dans l'intervalle $[M_1 - M_2]$ peut être calculée à partir de l'équation 12 :

$$p(M_1, M_2) = \frac{\int_{M_1}^{M_2} I(M) dM}{\int_{162}^{55100} I(M) dM}$$

Équation 12 Calcul de la proportion d'espèces possédant une masse molaire comprise dans l'intervalle de masses molaires $[M_1 - M_2]$ par intégration d'une courbe obtenue par GPC

Avec $p(M_1, M_2)$, la proportion d'espèces possédant une masse molaire (exprimée en g/mol) comprise entre M_1 et M_2 .

D'autre part, le calcul de la masse molaire moyenne revient à déterminer M_2 dans le cas où $M_1 = 162$ g/mol et $p(162, M_2) = 50\%$.

Quatre échantillons de bio-huile ont été obtenus par pyrolyse flash de biomasse brute à un mois d'intervalle sur le réacteur à lit fluidisé à 500°C. Ces quatre échantillons - stockés à 5°C dans des flacons étanches – ont été analysés en GPC pour étudier l'effet du stockage sur la composition des bio-huiles. Les chromatogrammes sont présentés sur la figure 43. De nombreux auteurs s'accordent à dire que le vieillissement des bio-huiles est marqué par la présence de molécules lourdes, issues de la repolymérisation d'espèces plus légères [37, 68, 173]. Or la distribution des masses molaires de ces quatre échantillons ne varie pas avec le temps de stockage. Ce résultat confirme que le stockage à 5°C dans des flacons étanches limite fortement le vieillissement des bio-huiles. Généralement les bio-huiles sont analysés au plus tard quelques mois après avoir été produites. Nous considérerons donc que l'effet du vieillissement peut être négligé sur toutes les analyses effectuées sur les bio-huiles.

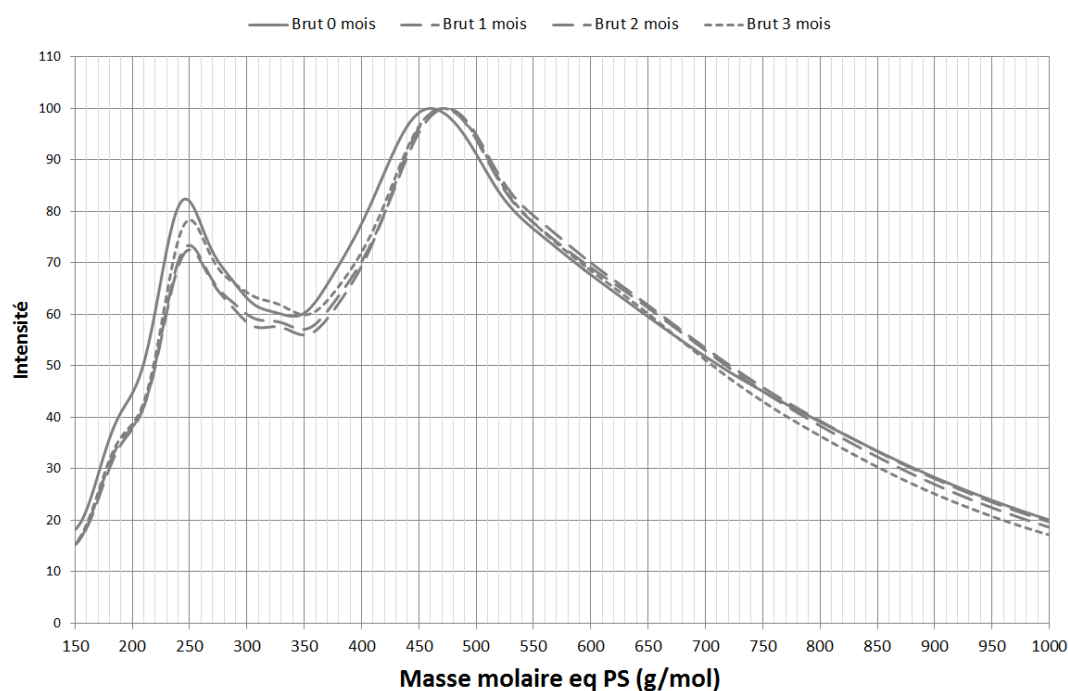


Figure 43 Chromatogrammes GPC de quatre bio-huiles stockées à 5°C et produites à 1 mois d'intervalle. Le stockage n'a pas d'influence sur la distribution des masses molaires. Les intensités sont normalisées à 100%

3. Analyse des gaz : chromatographie en phase gazeuse et analyseur de combustion

Les gaz de pyrolyse sont mesurés avec une μ GC Varian CP-4900 (figure 44) et un analyseur de gaz de combustion Testo 350 (figure 45). La mesure des gaz s'effectue en dérivation, la μ GC et l'analyseur de gaz prélèvent le débit nécessaire à la mesure sur le débit de gaz principal.

La μ GC est équipée d'une colonne Molsieve 5A pour analyser les molécules H_2 , O_2 , N_2 , CH_4 et CO et d'une colonne Poraplot Q ($L=10m$) pour analyser les gaz CH_4 , CO_2 , C_2H_4 et C_2H_6 . La colonne Molsieve 5A ($L=10m$) fonctionne à 130°C, sous une pression de 150kPa et sous balayage d'argon alors que la colonne Poraplot Q ($L=10m$) fonctionne à 60°C, à 100kPa et sous hélium. La μ GC permet d'effectuer une mesure de la composition volumique des gaz toutes les 2 minutes.

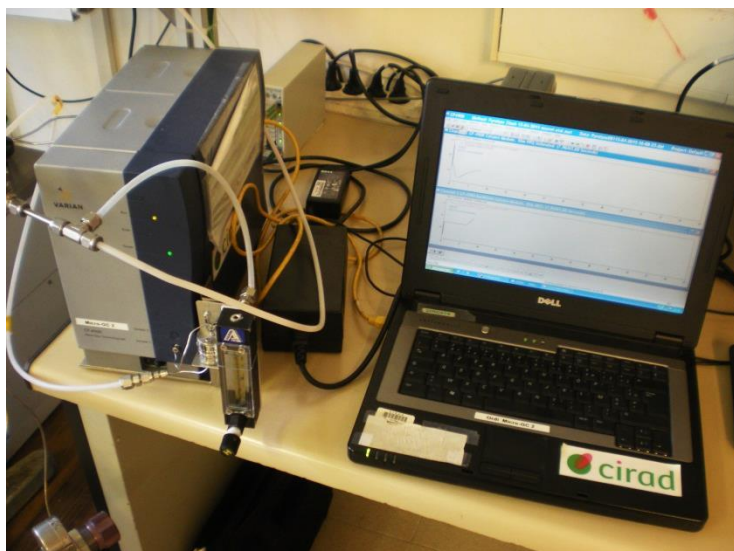


Figure 44 Montage expérimental d'analyse des gaz de pyrolyse à partir d'une µGC

L'analyseur de combustion Testo 350 permet de mesurer les teneurs volumiques en O_2 , CO , NO , NO_2 et SO_2 . Après avoir été séchés par un piège à effet Peltier, les gaz sont envoyés sur des cellules électrochimiques propres à chacun des gaz à analyser. Cet appareil prélève un débit de gaz de 1L/min. Il effectue une mesure toutes les 5 secondes.



Figure 45 Analyseur de gaz Testo 350

Ces deux appareils mesurent la composition volumique des gaz. La masse des gaz produits par pyrolyse est ensuite calculée à partir de la quantité de N_2 introduite dans le réacteur de pyrolyse. En sortie du réacteur à lit fluidisé, la composition des gaz est mesurée en continu. Il est donc possible de calculer le débit volumique de chaque gaz à partir du débit de N_2 délivré par le Brooks. Le volume de chaque gaz est ensuite calculé en intégrant les débits volumiques sur la durée de l'expérimentation. Dans le cas du réacteur tubulaire à lit fixe cette approche ne permet pas de calculer précisément les volumes de gaz. En effet, la fréquence d'échantillonnage de la µGC est beaucoup trop faible par

rapport à la durée de la pyrolyse²⁹. Les gaz sont donc récupérés dans un sac d'échantillonnage dont la composition est ensuite mesurée. Le volume de N₂ est déterminé à partir du débit de N₂ délivré par le Brooks et du temps d'ouverture du sac d'échantillonnage. Cette approche ne permet pas d'étudier l'évolution des gaz au cours de la pyrolyse, cependant, elle permet d'améliorer significativement la précision de la mesure. Les débits volumiques, les volumes ainsi que la masse totale des gaz produits au cours de la pyrolyse sont calculés à partir des équations 13, 14 et 15. L'équation 13 est utilisée dans le cas du réacteur continu à lit fluidisé alors que l'équation 14 s'applique au réacteur tubulaire en lit fixe.

$$V_{gaz,i} = \int_0^{t_{final}} \frac{\alpha_{gaz,i}(t)}{\alpha_{N_2}(t)} \dot{V}_{N_2}(t) dt$$

Équation 13 Calcul du volume de l'espèce gazeuse i produite par pyrolyse flash sur un réacteur continu

$$V_{gaz,i} = \frac{\alpha_{gaz,i}}{\alpha_{N_2}} V_{N_2}$$

Équation 14 Calcul du volume de l'espèce gazeuse i produite par pyrolyse flash sur un réacteur batch

$$m_{gaz} = \sum_i^{gaz} V_{gaz,i} \times \frac{1}{V_m} \times M_{gaz,i}$$

Équation 15 Calcul de la masse totale de gaz produite par pyrolyse

Avec V_m le volume molaire d'un gaz parfait³⁰ : V_m(0°C) = 22,4L/mol, $\dot{V}_{gaz,i}(t)$ le débit volumique du gaz i à un instant t (en NL/min), V_{gaz,i} le volume du gaz i, $\alpha_{gaz,i}$ la composition volumique du gaz i à un instant t (en %vol.) et M_{gaz,i} la masse molaire du gaz i (en g/mol).

²⁹ En effet, la μ GC effectue une mesure toutes les deux minutes alors que le sac d'échantillonnage est ouvert pendant 16 minutes. Si la mesure avait été effectuée en continu, l'intégration des débits volumiques de gaz aurait été effectuée à partir de 8 valeurs. De plus, comme ce réacteur fonctionne en batch, les débits de gaz diminuent rapidement après environ 5 minutes de pyrolyse. En conséquence, seuls deux à trois valeurs sont significatives.

³⁰ Le volume molaire des gaz parfaits est pris à 0°C car les Brooks des deux réacteurs délivrent un débit de N₂ en NL/min ou NL/h.

Chapitre 3

**Effet catalytique de sels métalliques
imprégnés dans la biomasse sur les
mécanismes primaires de pyrolyse flash**

Chapitre 3 Effet catalytique de sels métalliques imprégnés dans la biomasse sur les mécanismes primaires de pyrolyse flash

La pyrolyse flash est un procédé thermochimique permettant de convertir la biomasse lignocellulosique en bio-huiles. Cependant, ces bio-huiles sont fortement oxygénées ce qui les rend instables dans le temps et leur confère une faible densité énergétique. La catalyse est perçue comme un moyen prometteur pour désoxygéner les bio-huiles.

D'après, les travaux de Richardson [27] et de Collard [26], l'imprégnation de la biomasse avec des sels de nitrates de nickel et de fer permet de catalyser les mécanismes primaires de pyrolyse, c'est-à-dire, de favoriser les réactions de dépolymérisation, de fragmentation et de carbonisation. Notons que seule la dépolymérisation et la fragmentation permettent de générer des vapeurs de pyrolyse. Dans l'objectif d'optimiser la production de bio-huiles, la carbonisation est une réaction que nous ne souhaitons pas favoriser car elle provoque la formation de charbons aux dépens de la formation de vapeurs de pyrolyse. Dans les travaux publiés sur l'imprégnation de métaux de transition dans la biomasse, généralement ceux-ci sont imprégnés à partir de solutions de sels de chlorures [63, 129, 143, 144, 146, 176], de sulfates [143, 146, 153], de nitrates [26, 27, 138, 155, 156] et d'acétates [143]. Cependant, il est difficile de tirer des conclusions quant au rôle catalytique de chacun de ces sels métalliques car les conditions d'imprégnation et de pyrolyse varient fortement d'une étude à l'autre. Partant de ce constat, il nous a paru nécessaire d'effectuer un screening afin de comparer le rôle catalytique de sels imprégnés. Nous avons choisi d'utiliser des sels de nitrates, qui contrairement aux sels de chlorures et de sulfates permettent d'éviter toute pollution des bio-huiles avec du soufre ou du chlore initialement absents de la biomasse. Nous avons donc sélectionné les sels : $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2$, $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$, $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$, $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$, $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ et $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$. De plus, nous avons souhaité évaluer l'influence du nitrate de cérium, un terre rare possédant des propriétés redox et acide/base remarquables [177] et dont l'effet catalytique au sein de la biomasse n'a, à notre connaissance, jamais été étudié.

L'objectif de ce chapitre est de déterminer si l'imprégnation de la biomasse avec des sels de nitrates peut être envisagée pour désoxygéner les bio-huiles en agissant sur les mécanismes primaires de pyrolyse. Bien entendu, cet objectif soulève de nombreuses questions. Que deviennent les anions en solution ? Sont-ils imprégnés dans la biomasse ? Si oui, influencent-ils les mécanismes primaires de pyrolyse ? D'autre part, nous savons que les sels catalysent les mécanismes de dépolymérisation, cependant, s'agit-il de la dépolymérisation de la cellulose ou de la lignine ? A l'inverse, ces sels ont-ils un effet sur les mécanismes de fragmentation et de carbonisation ?

Pour répondre à ces questions, nous commençons cette étude en présentant les résultats d'imprégnation. Afin d'étudier l'influence des sels imprégnés sur la perte de masse lors de la pyrolyse, le comportement thermochimique des biomasses a été étudié dans un analyseur thermogravimétrique (ATG). Enfin, nous avons évalué l'influence des sels sur les rendements de pyrolyse dans un réacteur à lit fixe et dans un réacteur à lit fluidisé.

I. Caractérisation des biomasses imprégnées avec des sels de nitrates métalliques

La biomasse a été imprégnée sous vide à partir de la méthode développée par Richardson avec des métaux de transitions sous forme de nitrates [27]. Le protocole d'imprégnation sous vide est détaillé dans le chapitre 2. Le pH des solutions d'imprégnation est un paramètre important puisqu'il influe directement sur la quantité de métal imprégnée dans la biomasse [27]. De plus, une solution trop acide peut favoriser l'hydrolyse de la cellulose [24]. Le pH a donc été fixé à 1,9 +/- 0,1. Cette valeur est imposée par le fait que la solution de Fe(III) est celle qui précipite au pH le plus faible, c'est-à-dire à pH 2,3 [162]. L'intérêt de la méthode d'imprégnation sous vide est qu'elle est rapide, ce qui permet de limiter le temps de contact entre la biomasse et la solution acide et donc de limiter les effets indésirables tels que l'hydrolyse de la cellulose. Selon Scott *et al.*, le fait de placer la biomasse dans une solution aqueuse acide réduit la teneur en inorganiques initialement présents dans la biomasse par lavage [178]. Pour distinguer l'effet des sels imprégnés et l'effet de l'imprégnation à pH acide, nous avons produit un échantillon de biomasse « lavée », c'est-à-dire, placée dans une solution aqueuse dont le pH a été ajusté à 1,9. Plusieurs lots de biomasse ont été imprégnés afin d'étudier la répétabilité du protocole d'imprégnation. Les teneurs molaires en cations ont été déterminées par ICP-MS après une étape de minéralisation par voie humide³¹. La concentration des solutions d'imprégnation a été ajustée pour obtenir une teneur molaire³² d'environ 0,5mmol/g. Les analyses élémentaires des biomasses imprégnées sont présentées dans le tableau 8.

Teneurs	Brute	Lavée	Mn(NO ₃) ₂	Fe(NO ₃) ₃	Co(NO ₃) ₂	Ni(NO ₃) ₂	Cu(NO ₃) ₂	Zn(NO ₃) ₂	Ce(NO ₃) ₃
N (%mass.)	0,2%	0,1%	1,5%	1,7%	0,8%	1,2%	0,4%	0,8%	1,6%
C (%mass.)	50,3%	50,5%	45,1%	47,1%	48,7%	45,6%	46,5%	46,6%	43,5%
H (%mass.)	6,1%	6,1%	5,3%	5,5%	5,6%	5,5%	5,5%	5,4%	5,2%
Cations (%mass.)	0%	0%	3,8%	2,6%	3,0%	4,0%	3,4%	3,9%	6,1%
Cations (mmol/g)	0	0	0,70	0,46	0,51	0,69	0,53	0,60	0,44

Tableau 8 Analyse élémentaire et teneurs molaires en cations imprégnés dans la biomasse. Les teneurs en cations ont été mesurées par ICP-MS et sont moyennées sur deux échantillons ayant subi le même protocole d'imprégnation

Malgré des teneurs molaires en cations légèrement plus élevées que la consigne pour les sels de nitrates de manganèse et de nickel, les teneurs molaires sont très proches de la valeur visée qui est de 0,5mmol/g.

En outre, ces analyses élémentaires révèlent que les biomasses imprégnées contiennent une quantité d'azote nettement plus élevée que celle de la biomasse brute ce qui montre qu'une partie des anions nitrates ont été imprégnés dans la biomasse. Connaissant les teneurs en azote respectives et en faisant l'hypothèse que N est sous forme NO₃⁻, les teneurs en nitrate dans les biomasses imprégnées ont été calculées à partir de l'équation 16.

³¹ La minéralisation peut aussi être effectuée en voie sèche, c'est-à-dire par calcination suivie d'une reprise des cendres à l'acide. Cependant, les teneurs en métaux déterminés par ICP-MS à partir d'une minéralisation en voie sèche (résultats non présentés) sont inférieures à celles obtenues après une minéralisation en voie humide ce qui suggère que cette dernière voie de minéralisation permet une meilleure quantification des métaux.

³² Les imprégnations ont été effectuées à teneur molaire constante et non pas à teneur massique constante pour que la biomasse contienne le même nombre de cations. Cette démarche est justifiée par le fait que le cérium possède une masse atomique 2 à 3 fois plus élevée que les autres atomes.

$$x_{NO_3^- \text{ bio impr.}} = (x_{N \text{ bio impr.}} - x_{N \text{ bio brute}}) \times \frac{M_{NO_3^-}}{M_N}$$

Équation 16 Calcul des teneurs en nitrate imprégnés dans la biomasse à partir des analyses élémentaires

Avec $x_{NO_3^- \text{ bio impr.}}$ la teneur massique en nitrate de la biomasse imprégnée, $x_{N \text{ bio impr.}}$ et $x_{N \text{ bio brute}}$ les teneurs massiques en azote mesurées par analyse élémentaires de la biomasse imprégnée et de la biomasse brute et $M_{NO_3^-}$ et M_N la masse molaire du nitrate et la masse atomique de l'azote.

D'après les analyses élémentaires, la teneur en azote de la biomasse lavée est égale à celle de la biomasse brute, malgré le fait qu'elle ait été lavée à l'acide nitrique ce qui indique que la biomasse lavée ne contient pas de nitrates. Ce résultat est cohérent puisque l'acide nitrique est un acide fort, ce qui signifie que seules quelques gouttes suffisent pour abaisser le pH de l'eau distillée à 1,9. En conséquence, contrairement aux solutions contenant des sels de nitrates, la solution de lavage contient très peu de nitrates.

Les teneurs massiques en cations et en nitrates imprégnés dans la biomasse sont représentées sur la figure 46.

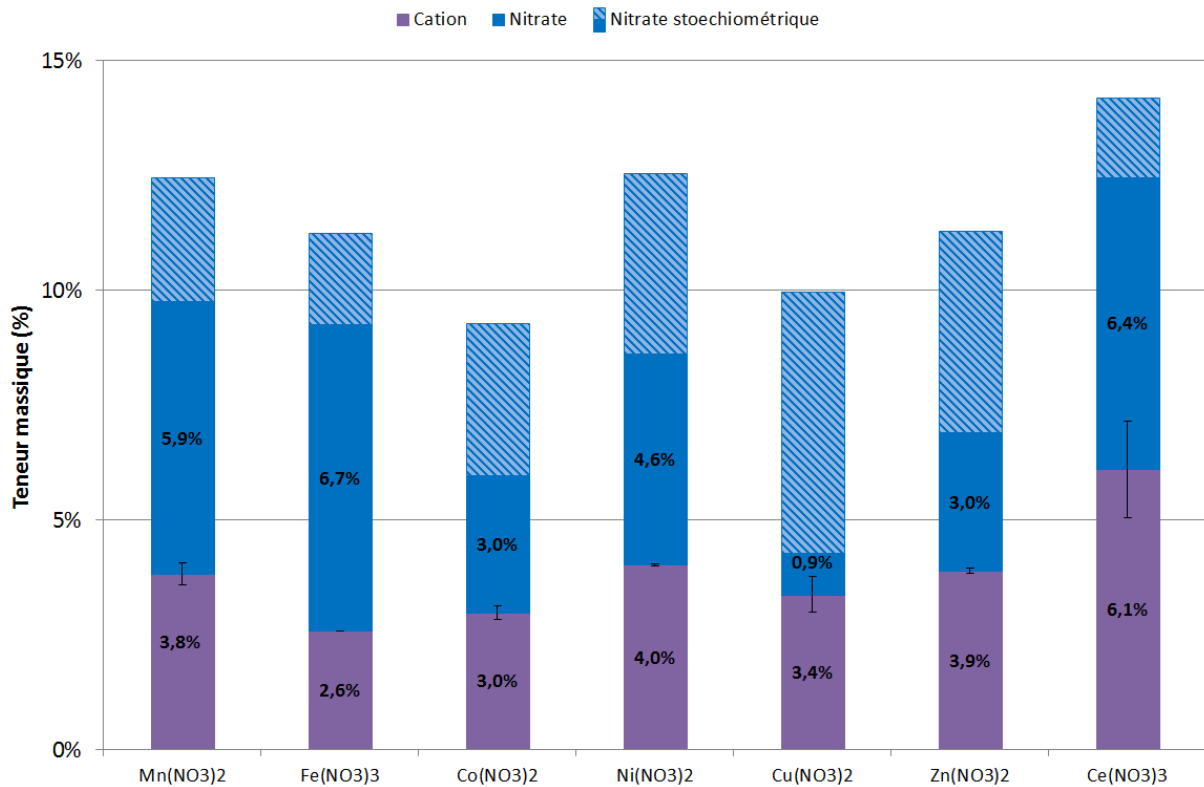


Figure 46 Teneurs massiques en cations et en nitrates des biomasses imprégnées à 0,5mmol/g. La teneur stoechiométrique en nitrate a été calculée à partir de la teneur en cations. Les teneurs en cations ont été mesurées par ICP-MS et sont moyennées sur deux imprégnations. Les barres d'erreurs indiquent les écarts obtenus. La teneur en nitrates de la solution lavée est négligeable (non représentée)

Ces résultats montrent que les teneurs en nitrates imprégnées dans la biomasse au cours de l'imprégnation varient entre 0,9% et 6,7%. Notons que les biomasses imprégnées avec des sels trivalents – Ce(NO₃)₃ et Fe(NO₃)₃ – contiennent la proportion la plus importante de nitrate. Nous pouvons cependant remarquer que la teneur en nitrate est inférieure à la teneur stoechiométrique. En d'autres termes, les cations s'insèrent préférentiellement par rapport aux anions – nitrates – ce

qui suggère que la biomasse possède un excédent de charges négatives. Cette affirmation est confirmée par les travaux de Richardson qui souligne que la surface de la biomasse peut jouer le rôle d'anion [27]. Finalement, la biomasse imprégnée contient à la fois du sel de nitrate et des cations formant des liaisons ioniques avec la biomasse.

Plusieurs études suggèrent que les alcalins et les alcalino-terreux influencent fortement les mécanismes primaires de pyrolyse [139, 141, 161, 164, 179, 180]. Afin d'étudier l'effet du lavage et de l'imprégnation sur les teneurs en K, en Ca, en Na et en Mg, celles-ci ont été mesurées sur la biomasse brute, lavée et imprégnée. Par souci de simplification, seules les teneurs déterminées dans le cas de la biomasse imprégnée avec $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$ sont représentées sur la figure 47 car les tendances sont similaires pour les autres imprégnations.

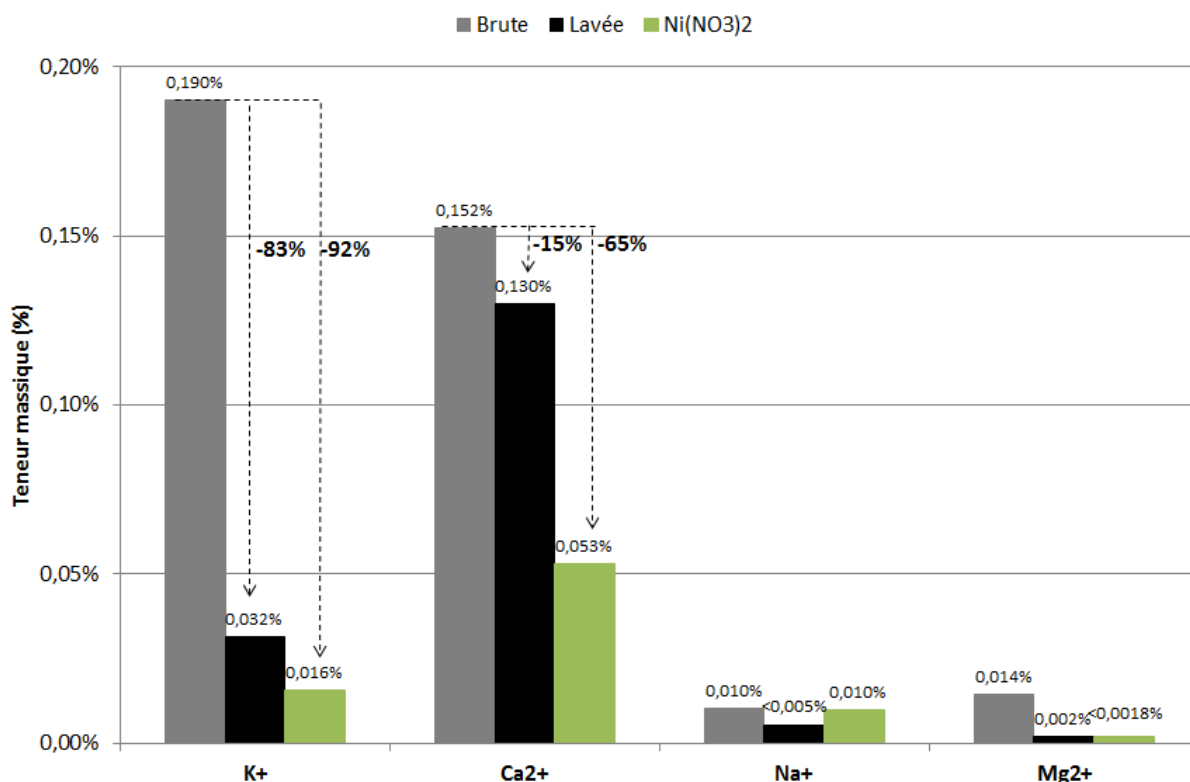


Figure 47 Teneurs massiques en alcalins et en alcalino-terreux dans la biomasse brute, lavée et imprégnée avec du nitrate de nickel à 0,5mmol/g. Les limites de détection du Na⁺ et du Mg²⁺ sont respectivement de 0,005% et de 0,0018%.

La biomasse brute contient surtout du potassium et du calcium ainsi que de faibles quantités de sodium et de magnésium. D'après les résultats, le lavage réduit drastiquement la teneur en K⁺ mais a un effet limité sur le Ca²⁺. Cependant, l'imprégnation avec un sel de nitrate diminue fortement la teneur en K⁺ mais aussi en Ca²⁺. Or, d'après Eom *et al.* [140] le potassium est l'espèce qui a l'effet catalytique le plus important sur les mécanismes primaires de fragmentation et de dépolymérisation. Le lavage et l'imprégnation réduisent aussi les teneurs en Na⁺ et en Mg²⁺ qui sont initialement faibles. Les analyses révèlent que les teneurs en alcalins et en alcalino-terreux des biomasses imprégnées avec $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2$, $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$, $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$, $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$, $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$ et $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$ ont été drastiquement réduites (résultats non représentés). Dans les essais de pyrolyse qui seront présentés à la suite de ce chapitre, nous pourrons donc considérer que le rôle catalytique des alcalins et des alcalino-terreux peut être négligé, ce qui permettra d'étudier uniquement l'effet des sels de nitrates imprégnés.

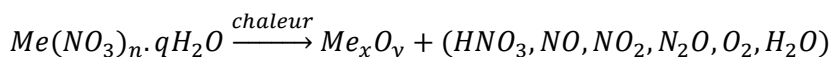
Les résultats d'imprégnation montrent que la biomasse contient une proportion importante de sel de nitrate ce qui suggère que les cations et les anions – nitrates – peuvent avoir un effet catalytique lors de la pyrolyse de la biomasse imprégnée. L'étude de la dégradation thermique des sels est très complexe et constitue un pan important de la chimie inorganique. Cependant, certaines études démontrent que les sels se décomposent à basse température pour former des NO_x , parfois dès 120°C [181-190]. Dans la partie II, nous proposons d'étudier les mécanismes de dégradation de la biomasse imprégnée avec un analyseur thermogravimétrique (ATG).

II. Comportement thermique de biomasse imprégnée avec des sels de nitrate en ATG

Cette partie est dédiée à l'étude en ATG de la dégradation thermique de la biomasse imprégnée avec des sels de nitrate. Cependant, afin de mieux comprendre les mécanismes mis en jeu, nous passons en revue les études consacrées à la dégradation thermique en ATG des sels de nitrate seuls.

1. Etat de l'art : décomposition thermique des sels de nitrate

La décomposition thermique des sels de nitrate est un processus complexe fortement dépendant de la température. Les produits issus de la dégradation thermique de ces sels sont l'eau, HNO_3 , NO , NO_2 , N_2O , O_2 ainsi que le métal généralement présent sous forme oxydée (équation 17) [182]. Néanmoins, lorsque le sel est décomposé sous atmosphère réductrice, le métal peut être réduit à l'état métallique [181].



Équation 17 Equation chimique de la décomposition thermique d'un sel de nitrate

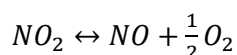
La décomposition des sels de nitrate s'effectue en deux étapes. En premier lieu, l'eau de cristallisation se dégage à basse température ($T < 150^\circ\text{C}$) [147, 181]. Dans un deuxième temps, les nitrates se décomposent pour former des produits azotés gazeux (HNO_3 , NO , NO_2 et N_2O) entre 130°C et 270°C [147, 181, 183, 186, 188, 189, 191, 192]. La température de décomposition des nitrates et l'état d'oxydation final du métal des sels utilisés sont donnés dans le tableau 9. Notons que, dans le cas du nitrate de manganèse, de cobalt, de cuivre et de cérium, le degré d'oxydation du métal dans l'oxyde final est différent de celui du métal dans le sel de nitrate.

Sel de nitrate	Décomposition des NO_3^-	Etat d'oxydation final	Références
$\text{Mn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	$[160 - 215]^\circ\text{C}$	MnO_2	[188]
$\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$	$[155 - 160]^\circ\text{C}$	Fe_2O_3	[186]
$\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	180°C	Co_3O_4	[191]
$\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	250°C	NiO	[181]
$\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	$[150 - 270]^\circ\text{C}$	CuO_2	[189]
$\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	$[132 - 227]^\circ\text{C}$	ZnO	[192]
$\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	$[210 - 270]^\circ\text{C}$	CeO_2	[183]

Tableau 9 Température de décomposition des nitrates et état d'oxydation final des métaux déterminé sous atmosphère neutre

Parmi les espèces azotées, le N_2O est formé en très faible quantité et représente, selon Malecki *et al.* entre 5% et 8% de l'azote du sel de nitrate [182]. C'est pourquoi, cette espèce est souvent négligée

[192]. La proportion de NO_2 formé vis-à-vis du NO est gouvernée par l'équilibre thermodynamique entre ces deux espèces (équation 18).



Équation 18 Equilibre chimique entre NO et NO_2

Or, lorsque la température est inférieure à 400°C , l'équilibre décrit par l'équation 18 est déplacé vers la gauche, ce qui signifie que le dioxyde d'azote est prédominant [193]. En particulier, sur les gammes de températures de décomposition des nitrates présentées dans le tableau 9, la proportion de NO_2 est supérieure à 90% alors que celle de NO est inférieure à 10% [193].

Par conséquent, nous considérons par la suite que les produits principaux issus de décomposition des sels de nitrates sont l'eau, le dioxyde d'azote (NO_2) et l'acide nitrique (HNO_3). En outre, nous supposons que les teneurs en NO , O_2 et N_2O sont négligeables.

2. Comportement thermique de la biomasse imprégnée : influence des produits de décomposition des nitrates

Les études en ATG permettent d'étudier les mécanismes primaires - dépolymérisation, fragmentation et carbonisation - qui concourent à la formation de vapeurs de pyrolyse, à travers le suivi de la perte de masse en fonction de la température en milieu inerte (N_2). L'analyseur thermogravimétrique employé est présenté dans le chapitre 2. Les analyses ont été effectuées à partir de 165mg de biomasse - brute, lavée et imprégnée - placée dans une nacelle suspendue dans le réacteur inerté sous azote. L'échantillon de biomasse est soumis à une rampe de température à $10^\circ\text{C}/\text{min}$ entre 100°C et 700°C . Les courbes de perte de masse des différentes biomasses sont présentées sur la figure 48. Nous n'avons pas pu étudier la dégradation des biomasses imprégnées avec du cobalt et du fer à cause d'une panne prolongée de l'ATG.

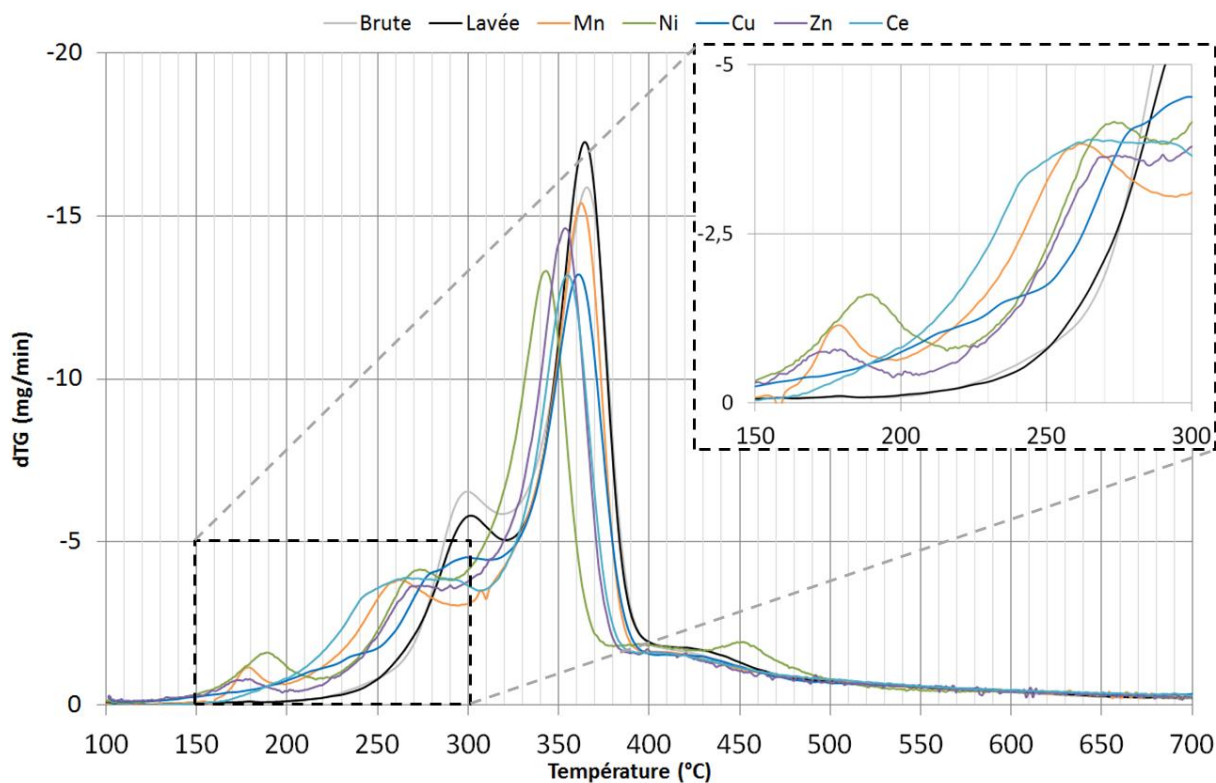


Figure 48 Courbes dTG des biomasses brute et lavée et des biomasses imprégnées à 0,5mmol/g de Mn, Ni, Cu, Zn et Ce. ATG effectuées sous N_2 à 10°C/min. Encart en haut à droite : zoom sur la dégradation de la biomasse entre 150°C et 300°C.

La courbe dTG de la biomasse brute est constituée d'un pic principal de dégradation à 360°C qui correspond à la dégradation de la cellulose [26, 194]. La perte de masse de la biomasse débute à 200°C avec la dégradation des hémicelluloses réputées moins stables que la cellulose [26]. Il est généralement admis que le pic de dégradation de la lignine est bien moins intense – que les pics de dégradation de la cellulose et de l'hémicellulose – et qu'il s'étend de 200°C à 500°C en présentant un maximum aux alentours de 400°C [194].

La courbe dTG de la biomasse lavée est assez similaire à celle de la biomasse brute puisque les températures des extrémums correspondant à la dégradation de l'hémicellulose – à $T = 300^\circ\text{C}$ - et de la cellulose – à $T = 360^\circ\text{C}$ - sont sensiblement égales. Dans le cas de la biomasse lavée, le pic de dégradation de l'hémicellulose est moins intense ce qui suggère que l'hémicellulose a été partiellement hydrolysée lors du lavage en solution acide.

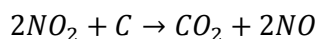
Les courbes dTG obtenues à partir de biomasses imprégnées sont sensiblement différentes puisque les pics de dégradation de la cellulose et de l'hémicellulose sont moins intenses. Or, d'après la figure 46, le sel de nitrate représente entre 5% et 12% de la biomasse imprégnée, ce qui signifie que la proportion de cellulose, d'hémicellulose et de lignine est plus faible et explique les tendances observées. D'autre part, la conversion de ces macromolécules a lieu à de plus faibles températures. En particulier, cet effet est très marqué sur la biomasse imprégnée avec du $Ni(NO_3)_2$ puisque les extrémums de dégradation de l'hémicellulose et de la cellulose ont lieu à 275°C et 340°C contre 300°C et 360°C pour la biomasse brute. Enfin, pour toutes les biomasses imprégnées, l'épaule correspondant à la dégradation de l'hémicellulose est beaucoup plus large. Ces résultats suggèrent

que les sels imprégnés dans la biomasse ont un rôle catalytique important sur les mécanismes primaires de dégradation de l'holocellulose.

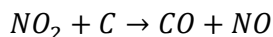
Dans le cas de la biomasse imprégnée avec du nitrate de nickel, le pic observé à 450°C avait déjà été rapporté par Collard et par Richardson [26, 27]. Selon ces auteurs, ce pic provient de réactions de gazéification du charbon catalysées par la présence du nickel imprégné dans la biomasse [26, 27]. Nous reviendrons sur ce point dans la partie III.

La présence de pics à 175°C, à 180°C et à 190°C lors de la dégradation des biomasses contenant respectivement du $Zn(NO_3)_2$, $Mn(NO_3)_2$ et $Ni(NO_3)_2$ a retenu notre attention puisqu'elle semble être due à la décomposition des nitrates. En effet, comme évoqué précédemment (voir §I) ceux-ci se décomposent entre 130°C et 270°C pour former de l'eau, du NO_2 et de l'acide nitrique. Dans le cas de la biomasse imprégnée avec $Ce(NO_3)_3$, ce pic apparaît à 240°C, néanmoins, celui-ci ne peut pas être distingué clairement du pic de dégradation de l'hémicellulose. Notons qu'aucun pic n'est observé pour la biomasse imprégnée avec $Cu(NO_3)_2$ ce qui est en accord avec le fait que cette biomasse contient très peu de nitrates ($\approx 0,9\%$).

La formation de composés gazeux azotés - HNO_3 et NO_2 - au cours de la pyrolyse n'est pas sans conséquence sur les mécanismes de dégradation de la biomasse imprégnée. En effet, comme le soulignent Jeguirim *et al.* [195], le NO_2 est un oxydant fort qui réagit avec la matière carbonée dès 200°C pour former du CO, du CO_2 et du NO (équations 19 et 20).



Équation 19 Oxydation du carbone par le dioxyde d'azote pour la production de CO_2 et de NO



Équation 20 Oxydation du carbone par le dioxyde d'azote pour la production de CO et de NO

En étudiant la décomposition thermique de biomasses imprégnées à 50% avec des sels de $Cu(NO_3)_2$, de $Zn(NO_3)_2$ et de $Ni(NO_3)_2$, Terakado *et al.* [155] ont montré que celles-ci avaient lieu de manière explosive. En analysant les gaz produits, ces auteurs ont souligné que la décomposition explosive de la biomasse allait de pair avec une diminution de la teneur en NO_2 au profit du NO. Ce résultat suggère que la matière carbonée a été oxydée selon les équations 19 et 20 décrites par Jeguirim *et al.* [195].

D'autre part, la formation d'acide nitrique au cours de la pyrolyse modifie probablement les mécanismes de dégradation de la biomasse imprégnée. En effet, les acides de Brønsted – tel que l'acide nitrique – favorisent les réactions de déshydratation des vapeurs de pyrolyse. En outre, d'après Branca *et al.* ces acides de Brønsted peuvent déshydrater la cellulose avant que celle-ci ne se décompose - pour former des vapeurs et du charbon - sous l'effet de la température [152]. Enfin, les acides de Brønsted sont parfois employés pour rompre les liaisons glycosidiques de la cellulose [196], ce qui suggère que l'acide nitrique peut entraîner l'hydrolyse partielle de la cellulose au cours de la pyrolyse.

En conclusion, les analyses ATG suggèrent que les sels de nitrates, imprégnés dans la biomasse, se décomposent entre 175°C et 240°C pour former des produits azotés tels que le NO_2 et l'acide nitrique. Le dioxyde d'azote est un oxydant fort qui peut réagir avec la matière organique dès 200°C.

D'autre part, il est probable que l'acide nitrique, qui est un acide de Brønsted, catalyse les réactions de déshydratation. Etant donné que la dégradation des sels de nitrates a lieu à des températures plus basses que celles requises pour dégrader l'holocellulose et la lignine, ces résultats suggèrent que les produits azotés peuvent oxyder directement les polymères de la biomasse. D'autre part, en présence de sels de nitrate, la température de dégradation de la cellulose diminue, ce qui laisse penser que les mécanismes primaires - dépolymérisation, fragmentation et carbonisation - de formation des vapeurs de pyrolyse de ce polymère sont impactés. Afin de distinguer les mécanismes de dépolymérisation et de fragmentation, il est nécessaire d'analyser les vapeurs produites dans le réacteur de l'ATG au cours de la pyrolyse. Néanmoins, la condensation et la récupération de ces vapeurs n'est pas possible sur cet équipement standard. Par conséquent, dans la partie III, la biomasse imprégnée a été convertie dans un réacteur de pyrolyse à lit fixe afin de déterminer les rendements en produits de pyrolyse et d'analyser plus finement les mécanismes de fragmentation et de dépolymérisation mis en jeu au cours de la pyrolyse.

III. Pyrolyse de biomasse imprégnée en lit fixe : effet catalytique des sels de nitrates sur les mécanismes primaires

1. Influence des sels de nitrates imprégnés sur les rendements de pyrolyse

Les essais de pyrolyse de biomasse imprégnée ont été effectués dans le réacteur de pyrolyse à lit fixe décrit dans le chapitre 2. Le réacteur tubulaire est balayé par un débit d'azote et la température a été fixée à 500°C afin de maximiser les rendements en bio-huiles [43]. La biomasse est insérée dans le réacteur à l'aide d'une nacelle fixée sur une tige en métal. La température de réaction est mesurée à l'aide d'un thermocouple placé dans la biomasse. En sortie du réacteur, les vapeurs sont rapidement condensées et collectées dans un ballon bicol par l'intermédiaire d'un échangeur et d'un filtre électrostatique. Les vapeurs résiduelles sont condensées dans un piège à billes suivi d'un piège à silicagel. En pratique, plus de 85% des liquides sont collectés dans le ballon bicol alors que les 15% restants sont récupérés dans le piège à billes ou à silicagel. Les rendements en eau sont déterminés à partir de la teneur en eau des bio-huiles collectées dans le ballon bicol elle-même mesurée par titration Karl Fischer. Notons que la biomasse est séchée une nuit avant chaque essai. L'eau de séchage est donc négligeable et nous pouvons considérer que l'eau provient des réactions de déshydratation de la biomasse.

Les analyses élémentaires effectuées sur les charbons démontrent que le métal reste piégé dans le charbon (cf annexe G). La quantité de métal contenue dans le charbon est donc rigoureusement égale à la quantité de métal introduite dans l'échantillon pendant l'imprégnation. Le fait que les métaux restent piégés dans les charbons est conforté par les travaux de Richardson à partir de biomasses imprégnées avec du $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ et du $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$ [27]. Comme la totalité des métaux restent dans les charbons, nous pouvons supposer que la formation de composés gazeux de type carbonyles, tels que le pentacarbonyl de fer ou le tétracarbonyl de nickel, n'a pas lieu au cours de la pyrolyse. Enfin, nous avons constaté expérimentalement que les charbons issus de la pyrolyse de biomasse imprégnée avec $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2$, $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$, $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$ et $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$ ont tendance à s'enflammer au contact de l'air. Pour éviter ce phénomène, les charbons ont été placés, dès leur sortie du réacteur, dans une enceinte balayée sous un débit de gaz inerte pendant quelques heures et ont ensuite été stockés dans un récipient préalablement inerté. Le caractère pyrophorique de ces charbons indique que les

métaux sont très finement répartis à l'intérieur et à la surface du charbon [197]. Nous reviendrons plus en détail sur ce point dans le paragraphe III.2.

Les essais ont tous été doublés pour s'assurer d'une répétabilité correcte. Les rendements en solides, en liquides et en gaz sont présentés sur la figure 49. Les barres d'erreurs symbolisent les valeurs minimales et maximales obtenues.

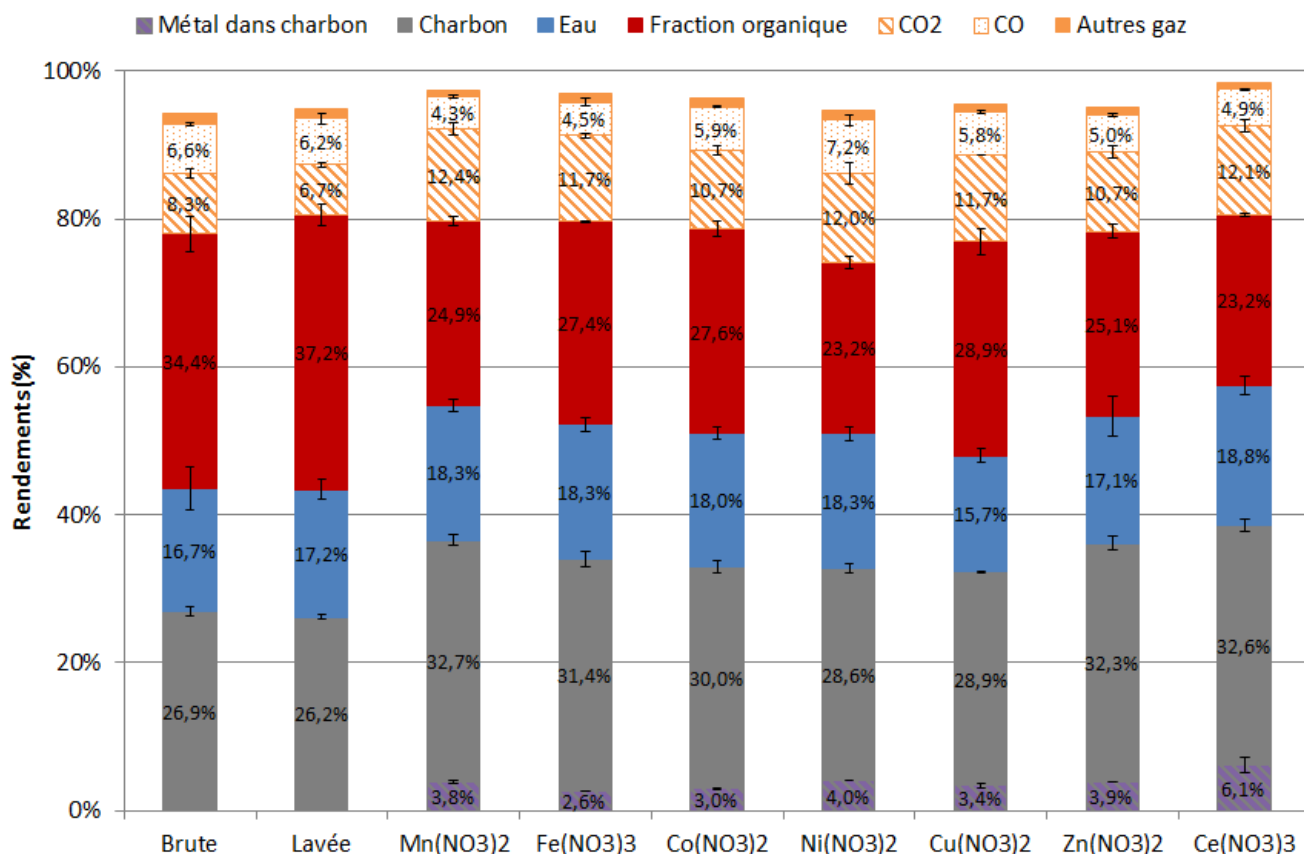


Figure 49 Rendements globaux des solides, liquides et gaz produits par pyrolyse de biomasse imprégnée à 500°C. Les « autres gaz » incluent le H₂, le CH₄, le C₂H₄ et le C₂H₆. Les valeurs sont moyennées sur 2 essais. Les barres d'erreurs symbolisent les valeurs minimales et maximales.

Le bilan massique, c'est-à-dire la somme des produits récupérés, est supérieur à 94%. Dans le cas de la biomasse brute, les rendements en solide, en liquide et en gaz sont respectivement de 26,9%, de 51,0% et de 16,3%. Les rendements en eau et en charbon obtenus à partir de biomasse lavée sont sensiblement égaux à ceux obtenus à partir de biomasse brute, avec une légère augmentation du rendement de la fraction organique des bio-huiles et une diminution des rendements en gaz. Ces résultats sont en accord avec ceux de Scott *et al.* [178] qui soulignent que les alcalins et les alcalino-terreux - dont la teneur est fortement réduite par le lavage - favorisent la formation de gaz aux dépens des vapeurs de pyrolyse.

L'imprégnation avec des sels de nitrates a un impact significatif sur les réactions de carbonisation. En effet, les rendements en charbon sont compris entre 28,6% et 32,7% avec de la biomasse imprégnée contre 26,9% dans le cas de la biomasse brute. Ce résultat semble confirmer que les nitrates imprégnés se dégradent pour former de l'acide nitrique. En effet, selon Branca *et al.* la présence d'acide de Brønsted, tel que HNO₃, favorise la formation de charbon [146]. D'autre part, les rendements de la fraction organique des bio-huiles diminuent de près d'un quart lorsque la biomasse

est imprégnée avec des sels de nitrates. Parmi les métaux imprégnés, nous pouvons remarquer que le cuivre est le métal qui limite le moins la formation d'espèces organiques liquides. Nous proposons une explication de ce résultat au paragraphe III.2.

Les rendements en CO_2 augmentent significativement et sont compris entre 10,7% et 12,4% avec de la biomasse imprégnée contre respectivement 8,3% et 6,7% pour les biomasses brutes et lavées. Cet excès de CO_2 peut provenir de l'oxydation de la matière carbonée en présence de NO_2 (équation 19). Néanmoins, Collard *et al.* suggèrent que la formation de CO_2 est aussi corrélée aux mécanismes primaires de carbonisation [156], favorisés par les métaux.

Selon Collard et Richardson, le fer et le nickel présents dans les charbons catalysent les réactions de gazéification *a minima* dès 500°C , en présence d'agents oxydants (CO_2 ou H_2O) [26, 27, 158]. Rappelons que l'étude de l'impact catalytique des métaux de transition sur la gazéification n'est pas l'objet principal de ce chapitre. Néanmoins, il nous paraît important de distinguer les effets des métaux sur les mécanismes de pyrolyse et de gazéification étant donné que ces derniers affectent les rendements en charbon, en H_2 et en CO . Pour cela, nous comparons les rendements du charbon et de ces gaz sur la figure 50. Celle-ci révèle que les rendements en H_2 et en CO des métaux de transition semblent évoluer selon une courbe de type « volcano ». En outre, nous pouvons remarquer que les rendements en charbon, en CO et en H_2 semblent directement liés à la structure de la couche de valence des métaux – Mn, Fe, Co, Ni, Cu et Zn - constituée des sous-couches 3d et 4s. En effet, lorsque la sous-couche 4s est saturée, les rendements en charbon diminuent à mesure que la sous-couche 3d se remplit. D'autre part, lorsque la couche 3d est saturée – c'est le cas pour Cu^{33} et Zn – les rendements en charbon augmentent d'autant plus que la sous-couche 4s se remplit. Les rendements en CO et en H_2 évoluent en sens inverse.

³³ La structure électronique du cuivre est une exception à la règle de Klechkowski, sa structure électronique est donc : $[\text{Ar}]3d^{10}4s^1$ au lieu de $[\text{Ar}]3d^94s^2$.

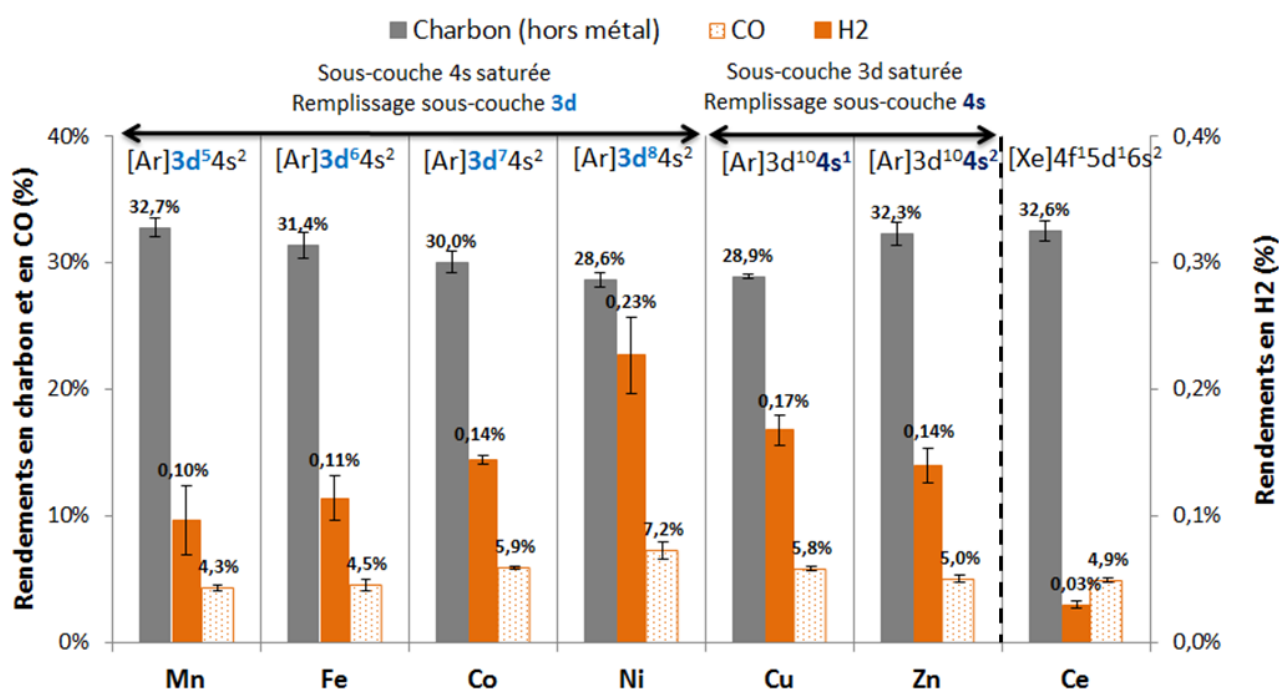


Figure 50 Rendements massiques en charbon, CO et H₂ obtenu par pyrolyse de biomasse imprégnée avec des sels de nitrates de Mn, de Fe, de Co, de Ni, de Cu, de Zn et de Ce à 500°C et comparaison à la structure électronique de ces éléments. Les valeurs sont moyennées sur au moins 2 essais. Les barres d'erreurs symbolisent les valeurs minimales et maximales.

Ces résultats montrent que les métaux de transition – Mn, Fe, Co, Ni, Cu et Zn - catalysent la gazéification du charbon au cours de la pyrolyse à 500°C. Parmi les métaux utilisés, le nickel est le catalyseur de gazéification le plus efficace. Or, comme évoqué précédemment, ces métaux catalysent aussi les mécanismes de carbonisation. Les rendements en charbon résultent donc des mécanismes primaires de carbonisation mais aussi des réactions de gazéification du charbon.

Les analyses élémentaires, présentées dans l'annexe G, démontrent que les métaux imprégnés restent piégés dans le charbon de pyrolyse. Dans le paragraphe suivant, ces charbons ont été caractérisés afin d'étudier la répartition et l'état d'oxydation des métaux dans les charbons à la fin de la pyrolyse.

2. Décomposition des sels de nitrates au sein des charbons de pyrolyse

Les charbons ont été analysés par diffraction aux rayons X (DRX) et par spectrométrie des photoélectrons X (XPS) afin de déterminer le degré d'oxydation des métaux après la pyrolyse. Les sels de nitrates se dégradent pour former des oxydes qui peuvent ensuite être réduits à l'état métallique lorsque les conditions sont réductrices [181]. D'autre part, comme évoqué précédemment, les charbons contenant du manganèse, du fer, du cobalt et du cérium sont pyrophoriques ce qui suggère la présence de métal finement dispersé à l'intérieur et en surface des charbons. La figure 51 présente les diffractogrammes de RX des charbons contenant différents métaux.

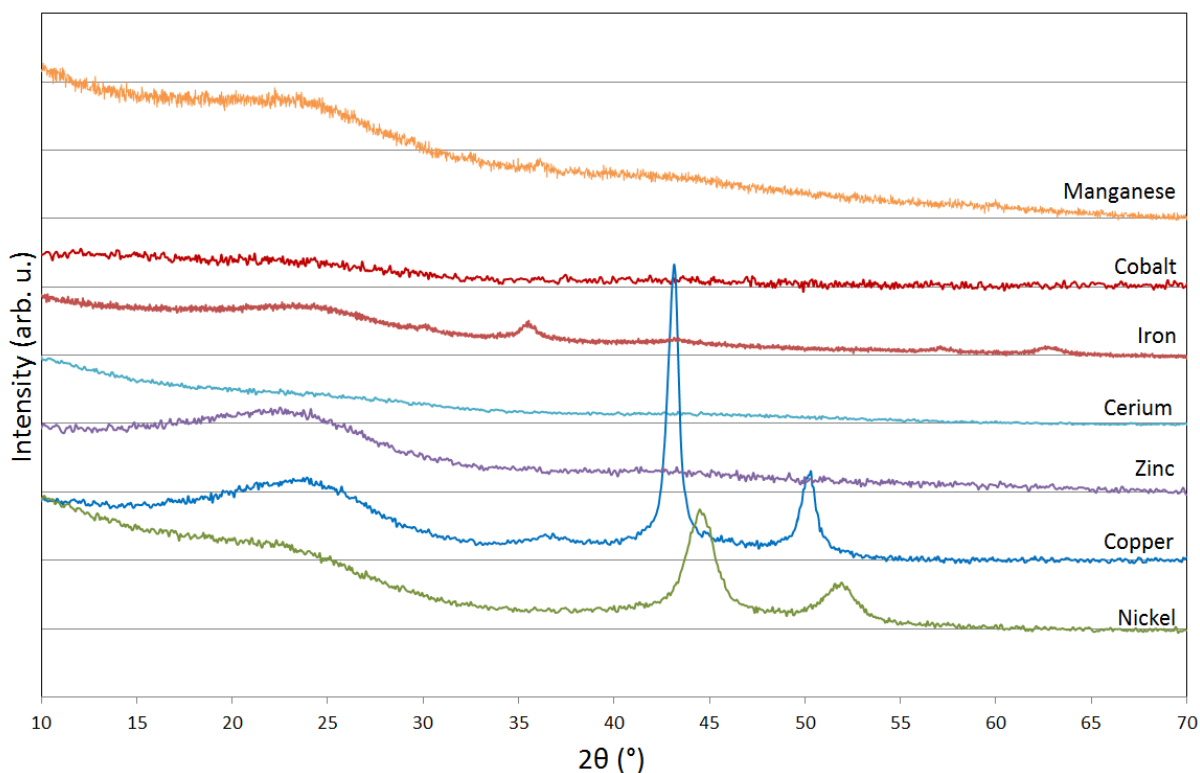


Figure 51 Analyse DRX des charbons de pyrolyse produits à partir de biomasse imprégnée avec des sels de nitrates métalliques. Le signal du charbon contenant du manganèse a été amplifié pour faire apparaître la raie de diffraction principale à $2\theta = 36,09^\circ$.

Sur ces diffractogrammes nous pouvons observer une large raie de diffraction centrée sur $23,5^\circ$ qui provient du carbone amorphe [198]. Des signaux de diffraction plus ou moins intenses ont été obtenus pour les charbons contenant du nickel, du cuivre, du fer et du manganèse. Cependant, aucun signal n'a été observé pour les charbons obtenus à partir de nitrate de cérium, de cobalt et de zinc. Les diffractogrammes du nickel et du cuivre démontrent clairement que ces métaux ont été réduits sous forme métallique Ni^0 et Cu^0 . La présence de Ni^0 est cohérente avec les essais menés par Richardson *et al.* qui ont montré que le nickel métallique se forme entre 406°C et 508°C [199]. Or, selon Brockner *et al.* [181] le nitrate de nickel est dégradé, à 500°C sous atmosphère inerte, pour former du NiO . Le fait que le nickel soit présent à l'état métallique et non pas à l'état d'oxydation +2, suggère donc que les conditions de pyrolyse sont réductrices et conduisent à la formation de composés métalliques. Par analogie, nous pensons que la présence de Cu^0 détecté est aussi due à ces conditions réductrices. Les pics observés sur les diffractogrammes correspondant au fer et au manganèse sont de très faible intensité. Cependant, un traitement logiciel³⁴ a permis de montrer que les sels se sont dégradés pour former respectivement Fe_3O_4 (magnétite) et Mn_3O_4 (hausmannite). Or, d'après Maneva *et al.* [188] le produit ultime de la décomposition thermique du $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2$ sous atmosphère inerte est le MnO_2 . Une fois encore, ce résultat suggère que MnO_2 a été réduit, au cours de la pyrolyse, en Mn_3O_4 .

³⁴ Les phases cristallines ont été déterminées à partir du logiciel Diffrac EVA. Ce logiciel permet notamment de traiter les signaux de faibles intensités.

Pour déterminer le degré d'oxydation du cérium, du cobalt et du zinc, les échantillons ont été analysés par spectrométrie des photoélectrons X (XPS) qui est une technique d'analyse de surface. Malgré des teneurs en métaux élevées, seul l'échantillon contenant du zinc a permis d'obtenir un signal suffisamment intense avec deux pics correspondant aux niveaux d'énergie 1045eV et 1022eV attribuables à du zinc sous forme de ZnO [200] (figure 52).

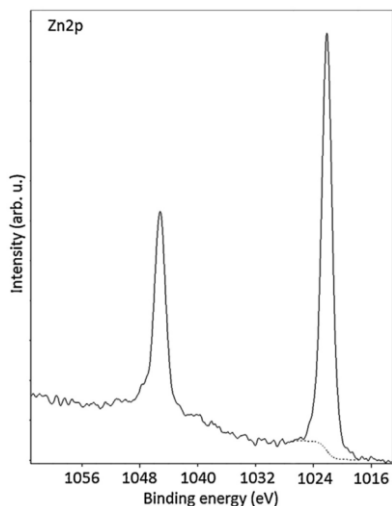
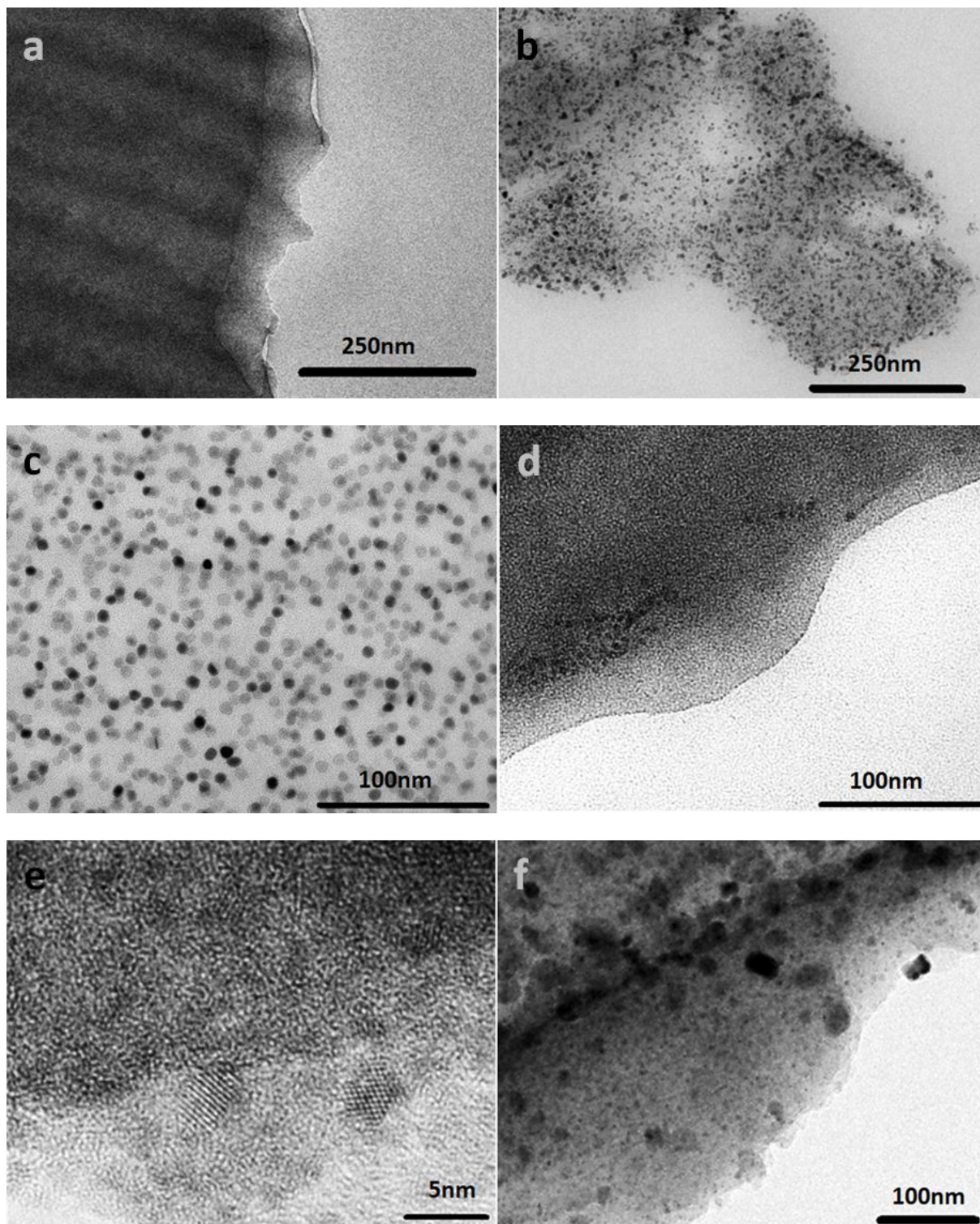


Figure 52 Spectre XPS du charbon issu de biomasse imprégnée avec $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$

Les degrés d'oxydation du cérium et du cobalt n'ont pas pu être déterminés par DRX ou par XPS, cependant, des analyses complémentaires, détaillées dans le chapitre 4, montrent que le cérium est présent dans le charbon de pyrolyse sous forme de CeO_2 (cérine). Concernant le cobalt, les travaux d'Ehrhardt *et al.* [191] suggèrent que le nitrate de cobalt se dégrade pour former du Co_3O_4 sous atmosphère inerte à 500°C. Cependant, sous atmosphère réductrice, Co_3O_4 peut être réduit en CoO ou en Co^0 [191].

En résumé, les sels de nitrates - $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2$, $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$, $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$, $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$, $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$ et $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$ - imprégnés dans la biomasse se dégradent au cours de la pyrolyse pour former respectivement Mn_3O_4 , Fe_3O_4 , Ni^0 , Cu^0 , ZnO et CeO_2 . Dans le cas du cobalt, le degré d'oxydation est encore indéterminé puisque le cobalt peut être présent sous forme d'oxyde - Co_3O_4 ou CoO - ou sous forme métallique Co^0 .

Afin d'observer la distribution des métaux imprégnés, les charbons ont été analysés au microscope à transmission. Certains clichés parmi ceux obtenus sont présentés sur la figure 53.



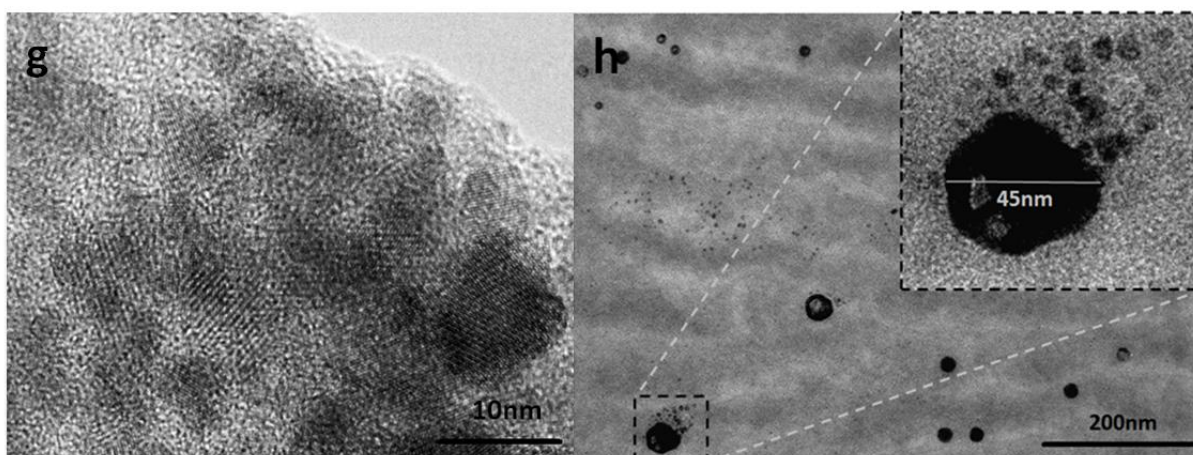


Figure 53 Clichés TEM des charbons obtenus par pyrolyse de biomasse a : lavée et de biomasses imprégnées par b : $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$, c : $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$, d : $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$, e : $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$, f : $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2$, g : $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ et h : $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$. Les clichés a, b, c, d et h ont été obtenus sur le microscope JEOL 1200 EXII (résolution = 0,4nm). Les clichés e, f et g ont été obtenus sur le microscope JEOL 2010 (résolution = 0,19nm).

L'analyse de ces clichés permet de mettre en avant le fait que les métaux se présentent sous la forme de nanoparticules suite à la pyrolyse de biomasse imprégnée. Des nanoparticules de quelques nanomètres sont détectées dans chacun des charbons. Cependant, dans le cas des charbons contenant du cuivre et du manganèse, la taille des nanoparticules peut augmenter jusqu'à plusieurs dizaines de nanomètres comme le montrent les clichés f et h. En effet, sur ces clichés, il semble que des nanoparticules de Mn_3O_4 et de Cu^0 de petites tailles se soient agglomérées par frittage. Selon Spencer, la migration d'un métal sur un support devient significative lorsque la température du milieu est égale à un tiers de la température de fusion du métal [201]. Cette valeur caractéristique est parfois appelée la température de Hüttig. Les températures de fusion et de Hüttig des métaux et des oxydes formés lors de la pyrolyse sont données sur le tableau 10 [202].

	Température de fusion (°C)	Température de Hüttig (°C)
ZnO	>1800	>600
MnO_2	553	184
Mn_3O_4	1564	521
CeO_2	1950	650
Cu^0	1083	361
Fe_3O_4	1538	513
Ni^0	1452	484
Co_3O_4	895	298
CoO	1800	600
Co^0	1480	493

Tableau 10 Température de fusion des métaux et des oxydes présents dans les charbons [202]. La température de Hüttig est une valeur caractéristique à partir de laquelle la migration des métaux et des oxydes devient significative. Celle-ci a été calculée en divisant la température de fusion par 3

La température de Hüttig du Cu^0 est de 361°C ce qui est bien en deçà de la température de pyrolyse et permet d'expliquer la forte propension des nanoparticules de Cu^0 à s'agglomérer. En revanche, la température de Hüttig de Mn_3O_4 est de 521°C ce qui, contrairement à nos observations, suggère que les nanoparticules sont peu sensibles au frittage. Cependant, il est important de noter que la température de Hüttig de MnO_2 est de 184°C. Pour expliquer l'agrégation des nanoparticules de

Mn_3O_4 , il est donc possible de considérer que le sel de nitrate est dans un premier temps dégradé pour former du MnO_2 sensible au frittage puis que dans un 2^{ème} temps, ces nanoparticules sont réduites en Mn_3O_4 , plus stables.

L'analyse des charbons a permis de démontrer que les métaux restent piégés dans le charbon et forment des nanoparticules finement réparties au sein du support carboné. De plus, dans le cas du nickel et du cuivre, les nanoparticules sont réduites à l'état métallique.

3. Influence de la nature du précurseur catalytique sur les mécanismes primaires de dépolymérisation et de fragmentation

Les sels de nitrate imprégnés dans la biomasse réduisent les rendements de la fraction organique des bio-huiles ce qui suggèrent que ceux-ci influencent les mécanismes primaires de dépolymérisation et de fragmentation. Afin de pouvoir distinguer ces deux mécanismes, il est nécessaire d'étudier la composition chimique des bio-huiles. Par conséquent, les bio-huiles obtenues par pyrolyse de biomasse imprégnée en lit fixe ont été analysées en GC-MS. Les conditions d'injection en GC-MS sont détaillées dans le chapitre 2. Le tableau 11 présente la composition des bio-huiles – exprimée en mg/g d'huile de pyrolyse - obtenues par pyrolyse de biomasse imprégnée. Les valeurs ont été moyennées et les erreurs ont été déterminées à partir des deux séries d'essais.

	Brute	Lavée		Mn(NO3)2		Fe(NO3)3		Co(NO3)2		Ni(NO3)2		Cu(NO3)2		Zn(NO3)2		Ce(NO3)3			
		Moy.	+/-	Moy.	+/-	Moy.	+/-	Moy.	+/-	Moy.	+/-	Moy.	+/-	Moy.	+/-	Moy.	+/-		
Anhydrosaccharides																			
498-07-7	1,6-Anhydro-β-D-glucopyranose (Levoglucofan)	36,5		109,1		64,4		55,4		64,3		67,3		110,2		57,5		72,9	
113781-13-8	1-Hydroxy, (1R)-3,6-dioxabicyclo[3.2.1]octan-2-one (LAC)	7,4		3,7		75,7		23,5		104,6		73,5		9,3		120,1		57,8	
4451-30-3	1,4:3,6-Dianhydro-α-D-glucopyranose (DGP)	11,1		7,6		18,0		11,7		17,6		16,8		25,0		21,7		11,2	
	Sous-total	55,0		120,4		158,1		90,6		186,5		157,5		144,5		199,2		142,0	
Aldéhydes, cétones, acides carboxyliques et alcools																			
57-56-1	Méthanol	39,5	18,2	21,7	0,7	32,7	2,7	28,0	0,0	25,0	2,8	31,2	3,8	23,1	0,2	26,4	8,5	32,5	3,0
50-00-0	Formaldéhyde	19,0	8,0	19,7	1,1	6,0	3,4	1,6	1,0	11,8	0,4	12,5	7,5	13,6	1,3	10,9	4,5	6,0	3,4
75-07-0	Acétaldéhyde	3,9	2,3	2,3	0,7	1,7	0,8	2,2	0,3	2,0	0,4	3,1	0,5	1,7	0,4	1,8	0,4	2,4	0,2
141-46-8	Glycolaldéhyde (hydroxyacétaldéhyde)	148,9	68,5	85,8	9,4	30,3	4,4	14,5	3,0	33,8	6,6	30,6	4,3	39,0	0,8	33,8	6,7	23,6	4,0
116-09-6	1-hydroxy-2-propanone	51,2	26,5	15,8	1,0	16,5	0,7	15,5	1,6	14,3	0,9	15,3	1,0	8,5	0,2	12,0	2,1	18,6	1,2
54-18-6	Acide formique	0,0	0,0	2,8	2,8	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
54-19-7	Acide acétique	91,7	21,9	61,9	6,5	61,3	8,4	63,6	10,3	63,2	8,5	71,6	13,7	46,1	0,1	54,8	16,1	65,2	1,9
79-09-4	Acide propionique	5,3	2,4	4,1	0,7	3,1	0,1	4,0	0,1	3,5	0,5	5,0	0,3	3,7	0,3	3,3	0,6	3,6	0,1
930-30-3	2-cyclopenten-1-one	2,6	1,1	1,5	0,2	2,0	0,2	1,9	0,0	1,7	0,3	2,1	0,1	1,4	0,1	1,9	0,3	2,3	0,1
2758-18-1	3-méthyl-2-cyclopenten-1-one	1,1	0,4	0,6	0,1	0,7	0,1	0,8	0,1	0,6	0,1	0,8	0,1	0,5	0,1	0,6	0,1	1,0	0,1
	Sous-total	363,2	149,4	216,2	23,3	154,2	20,8	132,2	16,3	156,1	20,5	172,3	31,2	137,8	3,5	145,4	39,4	155,1	13,9
Furanes																			
98-01-1	Furfural	8,2	3,6	13,3	0,1	12,1	1,1	7,7	0,8	13,1	0,6	12,9	1,2	14,2	0,1	16,0	0,9	11,5	0,6
620-02-0	5-méthylfurfural	1,3	0,5	2,3	0,1	2,2	0,2	3,1	0,0	3,2	0,5	3,4	0,2	3,6	0,3	3,6	0,7	2,3	0,1
98-00-0	Alcool furfurylique (2-furanmethanol)	8,4	1,7	3,7	0,3	0,7	0,2	3,8	0,2	0,8	0,0	1,2	0,5	2,6	0,4	0,7	0,2	0,8	0,2
	Sous-total	17,9	5,8	19,4	0,5	14,9	1,5	14,6	1,0	17,0	1,1	17,5	1,9	20,3	0,8	20,3	1,8	14,6	0,9
Phénols, guaiacols et syringols																			
108-95-2	Phénol	1,8	0,7	1,1	0,2	1,4	0,2	2,4	0,2	1,6	0,2	2,2	0,3	1,6	0,1	1,5	0,1	1,7	0,1
95-48-7																			
106-44-5	o-crésol, m-crésol et p-crésol	3,7	1,3	2,3	0,4	1,9	0,3	2,9	0,2	2,2	0,4	2,7	0,5	2,4	0,2	2,0	0,2	2,8	0,2
108-39-4																			
95-65-8	3,4-diméthylphénol et 2,4-diméthylphénol	1,3	0,4	0,9	0,1	0,5	0,1	0,6	0,1	0,6	0,1	0,7	0,1	0,7	0,0	0,6	0,1	0,9	0,1
105-67-9																			
123-31-9	Hydroquinone (4-hydroxyphénol)	1,7	0,4	0,8	0,1	0,5	0,1	0,8	0,1	0,5	0,1	0,6	0,1	0,8	0,1	0,6	0,0	0,6	0,0
90-05-1	Guaiacol	1,3	0,3	0,9	0,3	0,9	0,2	1,4	0,6	0,4	0,1	0,3	0,3	1,2	0,3	0,5	0,2	0,8	0,2
93-51-6	4-méthylguaiacol	0,5	0,3	0,7	0,3	0,2	0,0	0,1	0,0	0,1	0,0	0,1	0,0	0,3	0,0	0,1	0,0	0,1	0,1
2785-89-9	4-éthylguaiacol	0,3	0,1	0,2	0,1	0,1	0,0	0,1	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,1	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
97-53-0	4-allylguaiacol (eugénol) et 4-propenylguaiacol																		
97-54-1	(isoeugénol)																		
91-10-1	Syringol	2,1	0,4	1,6	0,5	1,2	0,2	1,9	0,8	0,6	0,2	0,5	0,3	2,0	0,5	0,6	0,2	0,9	0,2
	Sous-total	16,2	5,0	10,7	2,2	7,4	1,2	11,8	2,6	6,5	1,3	7,5	1,8	10,7	1,7	6,4	1,0	8,5	0,9
Espèces azotées																			
110-86-1	Pyridine	0,1	0,0	0,1	0,0	0,4	0,0	0,8	0,1	0,2	0,1	0,5	0,0	0,2	0,1	0,3	0,0	0,4	0,0
109-06-8	Pyridine-2-méthyl	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,1	0,0	0,0	0,0	0,1	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,1	0,0
108-99-6	Pyridine-3-méthyl	0,0	0,0	0,0	0,0	0,1	0,0	0,1	0,0	0,0	0,0	0,1	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,1	0,0
	Sous-total	0,1	0,1	0,1	0,0	0,5	0,1	1,0	0,1	0,3	0,1	0,6	0,0	0,3	0,1	0,4	0,1	0,6	0,0
Total espèces quantifiées		452,4	160,2	366,6	26,1	335,1	23,5	250,3	20,0	366,4	23,0	355,5	34,9	313,6	6,1	371,7	42,3	320,7	15,8

Tableau 11 Composition des bio-huiles obtenues par pyrolyse en lit fixe de biomasse brute, lavée ou imprégnée (en mg/g). Les valeurs sont moyennées sur au moins 2 séries. Les écarts obtenus entre chaque valeurs sont indiqués par +/- . Les écarts des sous-totaux et du total des espèces quantifiées sont donnés à titre indicatif.

Les résultats des analyses GC-MS révèlent que les bio-huiles sont composées de molécules à chaîne courte – aldéhydes, cétones, acides carboxyliques et alcools - d'anhydrosaccharides, de furanes et d'espèces constituées d'un cycle aromatique – phénols, guaiacols, syringols – parfois azoté.

La composition des huiles obtenues à partir de biomasse brute et lavée sont sensiblement différentes. En particulier, la proportion en lévoglucosan, en glycoaldéhyde et en 1-hydroxy-2-propanone sont de 36mg/g, 149mg/g et 51mg/g pour l'huile brute contre 109mg/g, 86mg/g et 16mg/g dans le cas de l'huile obtenue à partir de biomasse lavée. Or, il est couramment admis que le lévoglucosan est le principal produit de la dépolymérisation de la cellulose alors que le glycoaldéhyde et le 1-hydroxy-2-propanone proviennent de sa fragmentation [122]. Comme explicité au chapitre 1, les réactions de dépolymérisation et de fragmentation sont des réactions compétitives. Ceci montre que le lavage des alcalins et des alcalino-terreux permet de favoriser les mécanismes de dépolymérisation de la cellulose aux dépens de sa fragmentation. Ce résultat est conforté par de nombreuses études [140, 164, 178, 179].

Les résultats d'analyse reportés dans le tableau 11 démontrent que les sels métalliques imprégnés dans la biomasse favorisent fortement la production d'anhydrosaccharides par dépolymérisation de la cellulose. En revanche, l'insertion de sels métalliques dans la biomasse a aussi un impact sur la formation des produits de fragmentation tels que les aldéhydes et les cétones. En particulier, les teneurs en glycoaldéhyde et en 1-hydroxy-2-propanone sont divisées par un facteur variant entre 3 et 10 en comparaison à l'huile brute. Les sels de nitrate catalysent donc la dépolymérisation de la cellulose au détriment de sa fragmentation.

En revanche, dans les résultats d'analyses, il apparaît que les teneurs en phénols, en guaiacols et en syringols - produits considérés comme étant issus de la dégradation de la lignine [137] - est légèrement plus élevée pour l'huile obtenue à partir de biomasse brute suggérant, à l'inverse, que le lavage réduit la dépolymérisation de la lignine. Cette affirmation va dans le sens des résultats de Nowakowski *et al.* [141] qui révèlent que les alcalins et les alcalino-terreux tels que le potassium - présent dans la biomasse brute - augmentent la production de dérivés phénoliques.

Les teneurs en phénols, en guaiacols et en syringols diminuent aussi en présence de sel métallique. Comme d'autre part, les rendements en charbon augmentent, nous pensons que les métaux imprégnés catalysent principalement les réactions de carbonisation de la lignine au détriment de sa dépolymérisation. Enfin, parmi les espèces possédant un cycle aromatique, nous pouvons remarquer une augmentation de la teneur en pyridine parfois substituée avec un groupement méthyle. Ce résultat suggère qu'une partie des atomes d'azote des nitrates interagit avec les cycles aromatiques de la lignine.

En résumé, les résultats des analyses GC-MS montrent que les sels de nitrate imprégnés dans la biomasse influencent fortement les mécanismes primaires de dépolymérisation et de fragmentation. Plus particulièrement, ces sels inhibent la dépolymérisation de la lignine et la fragmentation de la cellulose. A l'inverse, ces sels catalysent les mécanismes primaires de dépolymérisation de la cellulose. Le lavage des alcalins et des alcalino-terreux favorise aussi la dépolymérisation de la cellulose, néanmoins, nous pouvons constater que les anhydrosaccharides formés à partir de biomasse lavée sont en partie différents de ceux produits à partir de biomasse imprégnée. En effet, les bio-huiles obtenues à partir de biomasses imprégnées contiennent, en plus du lévoglucosan, des quantités importantes de LAC et de DGP contrairement à l'huile produite à partir de biomasse lavée.

Etant donné que ces anhydrosaccharides proviennent de la cellulose, ceci suggère que les mécanismes de dépolymérisation qui concourent à la formation de ces espèces, sont impactés par les sels de nitrates imprégnés.

La teneur en lévoglucosan est multipliée par deux en présence de $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2$, de $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$, de $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$, de $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$, de $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$ et de $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$ et par trois en présence de $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ par rapport à l'huile brute. Cependant, une augmentation d'un facteur 3 est aussi observée dans le cas de la biomasse lavée. L'augmentation de la teneur en lévoglucosan peut donc provenir : i) de la réduction de la teneur en alcalins et en alcalino-terreux – qui a lieu au cours du lavage ou de l'imprégnation – puisque ces inorganiques favorisent la fragmentation, ii) de l'insertion des cations Mn^{2+} , Fe^{3+} , Co^{2+} , Ni^{2+} , Cu^{2+} , Zn^{2+} et Ce^{3+} qui sont des acides de Lewis iii) d'une combinaison de ces deux facteurs. En s'appuyant sur la littérature, nous pensons qu'il est raisonnable de considérer que les deux facteurs sont impliqués [26, 143, 164, 178].

Une augmentation drastique de la teneur en LAC³⁵ (1-hydroxy, (1R)-3,6-dioxabicyclo[3.2.1]octan-2-one) est observée lorsque la biomasse est imprégnée avec $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2$, $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$, $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$, $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$, $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$ et $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$. En particulier, lorsque la biomasse contient du $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$, la teneur en LAC augmente d'un facteur 15, ce qui représente 20,2% de la fraction organique de l'huile. Néanmoins, la teneur en LAC n'augmente pas en présence de nitrate de cuivre dans la biomasse. Ce résultat provient probablement du fait que les nanoparticules de cuivre s'agglomèrent aux alentours de 361°C pour former des nanoparticules plus grosses, ce qui réduit le nombre de sites actifs présents dans la biomasse lors de la dépolymérisation de la cellulose.

Le LAC a été identifié pour la 1^{ère} fois par Furneaux *et al.* [119] en pyrolysant de la cellulose imprégnée avec ZnCl_2 , FeCl_3 , AlCl_3 , NiCl_2 , CoCl_2 , MnCl_2 et ZnCl_2 . Cependant, elle n'a pas été détectée dans l'huile obtenue à partir de biomasse imprégnée avec du CuCl_2 , ce qui semble cohérent avec nos observations. De plus, Furneaux *et al.* [119] ont insisté sur le fait que les acides de Lewis – à l'exception de Cu^{2+} – catalysent la formation de LAC ce qui n'est pas le cas des acides de Brønsted tels que H_3PO_4 , NaH_2PO_4 et NaHSO_4 . Deux décennies plus tard, Fabbri *et al.* [121, 175] ont montré que le LAC pouvait être produit en imprégnant de la cellulose avec des nanoparticules de Al_2O_3 , de MgO , de TiSO_4 et $\text{Al}_2\text{O}_3\cdot\text{TiO}_2$ mais ont confirmé que les zéolithes FAU et MFI – qui possèdent de nombreux sites acide de Brønsted – ne catalysent pas la formation de LAC. En outre, en comparant les rendements en LAC obtenus à partir de $\text{Al}_2\text{O}_3\cdot\text{TiO}_2$ sous forme de nanoparticules et de poudre, ils ont souligné l'importance d'insérer des sites catalytiques nanométriques dans la cellulose [121].

Nous pouvons aussi souligner que les sels imprégnés dans la biomasse influencent les rendements en DGP (1,4:3,6-Dianhydro- α -D-glucopyranose) puisque sa teneur double par rapport à celle de l'huile brute en présence notamment de $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$ et de $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$. Ces résultats sont riches d'enseignements puisque, selon Branca *et al.* [146, 152], le DGP est formé par dépolymérisation de cellulose ayant subi au préalable des réactions de déshydratation catalysées notamment par l'insertion d'un acide de Brønsted. Dans notre cas, comme évoqué au paragraphe II, ce résultat tend à confirmer que l'acide

³⁵ Cette molécule n'est pas référencée dans la base de données NIST 2011. Pour l'identifier, nous avons comparé notre spectre MS à celui obtenu par l'équipe de recherche du laboratoire CIRSA de l'université de Bologne, Italie (cf annexe H).

nitrique se forme lors de la dégradation du sel de nitrate et favorise la déshydratation partielle de la cellulose.

Avant de clore cette partie, nous souhaitons évaluer l'influence des mécanismes catalysés par l'imprégnation des sels de nitrate sur la désoxygénation des bio-huiles. En nous basant sur les analyses GC-MS, nous avons vu que ces sels catalysent la formation d'anhydrosaccharides, qui sont des espèces fortement oxygénées, et inhibent la formation de dérivés phénoliques (phénols, guaiacols et syringols) faiblement oxygénés. En effet, d'après la figure 54, les ratios O/C du lévoglucosan et du LAC sont respectivement de 0,83 et de 0,67 alors que ceux du phénol, du guaiacol et du syringol valent respectivement 0,17 ; 0,29 et 0,37.

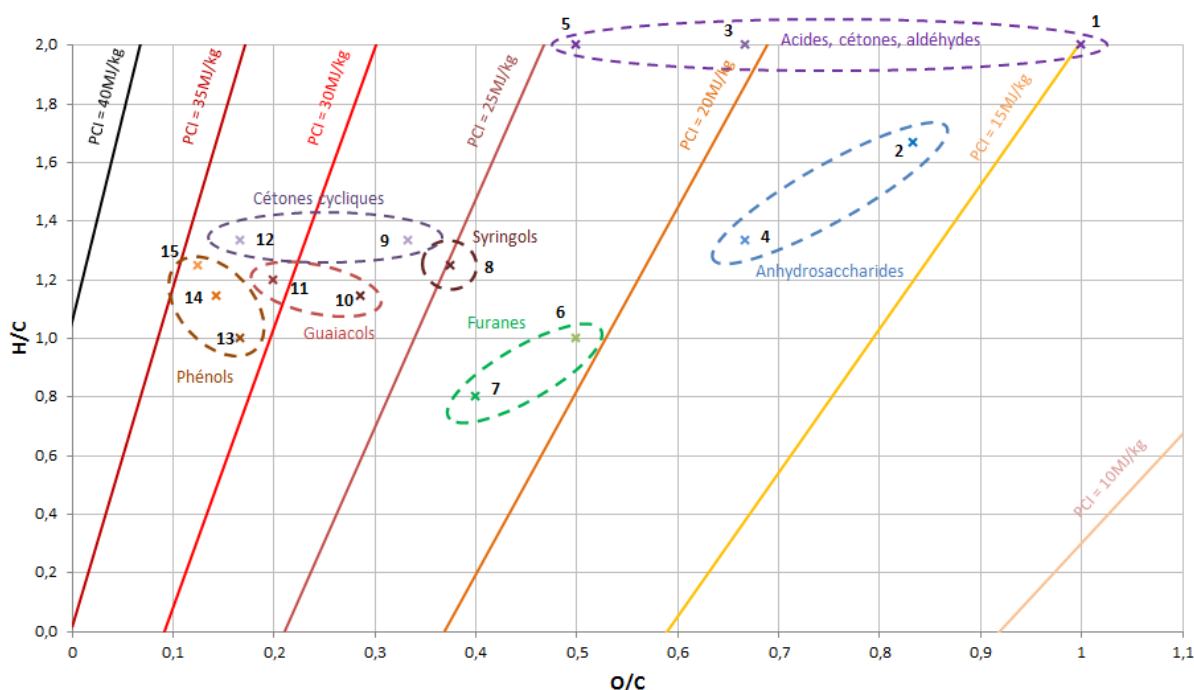


Figure 54 Répartition des principales espèces des bio-huiles sur un diagramme de Van Krevelen. Les courbes de niveau de densité énergétique ont été calculées à partir de la corrélation de Channiwala [92]. 1 : Acide acétique, Glycoaldéhyde, Formaldéhyde, 2 : Lévoglucosan, 3 : Acide propionique, 4 : LAC, DGP, 5 : Acétaldéhyde, 6 : 5-hydroxyméthylfurfural, 7 : Furfural, 8 : Syringol, 9 : 3-méthyl-1,2-cyclopentandione, 10 : Guaiacol, 11 : 4-allylguaiacol (eugénol), 4-propenylguaiacol (isoeugénol), 12 : 3-méthyl-2-cyclopenten-1-one, 13 : Phénol, 14 : Crésols, 15 : Diméthylphénols

Ces résultats suggèrent que la fraction organique des bio-huiles obtenues à partir de biomasse imprégnée est plus oxygénée que celle de l'huile de pyrolyse brute. En d'autres termes, ceci signifierait que la fraction organique de l'huile de pyrolyse brute possède potentiellement une densité énergétique plus élevée que celles des bio-huiles obtenues à partir de biomasse imprégnée. Remarquons que ces tendances n'ont pas pu être confirmées puisque la récupération des bio-huiles nécessite d'utiliser un solvant, empêchant ainsi de mesurer directement le PCI des bio-huiles³⁶.

³⁶ Pour pallier à cette difficulté, nous avons tenté de récupérer au maximum les bio-huiles sans solvant, néanmoins, la fraction récupérée (sans solvant) n'était pas représentative de l'intégralité des bio-huiles.

4. Conclusion partielle

Les sels de nitrates imprégnés dans la biomasse ont un effet catalytique important sur les mécanismes primaires de pyrolyse - c'est-à-dire, sur les mécanismes de dépolymérisation, de fragmentation et de carbonisation - et sont décomposés, au cours de la pyrolyse, pour former des nanoparticules métalliques. Les très fortes proportions en anhydrosaccharides contenues dans les bio-huiles démontrent que les sels de nitrates imprégnés dans la biomasse catalysent la dépolymérisation de la cellulose aux dépens de la fragmentation et de la carbonisation. Comme évoqué précédemment, nous pensons que les nitrates se dégradent pour former de l'acide nitrique, qui catalyse la déshydratation de la cellulose avant que celle-ci ne soit dépolymérisée, comme en témoigne la plus forte proportion en DGP. De plus, nous avons observé une très forte augmentation de la teneur en LAC contenue dans les bio-huiles obtenues à partir de biomasse imprégnée. La formation de LAC semble intimement liée à la nature du sel puisque sa proportion est multipliée par un facteur 3 en présence de $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ et par un facteur 16 en présence de $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$. L'huile de pyrolyse issue de biomasse brute contient la teneur en produits de fragmentation – glycoaldéhyde et 1-hydroxy-2-propanone – la plus élevée mais aussi la plus faible teneur en lévoglucosan. A l'inverse, les bio-huiles issues de biomasse lavée et imprégnée contiennent peu de produits de fragmentation et des proportions élevées en lévoglucosan. Ces résultats montrent que les métaux catalysent la dépolymérisation de la cellulose alors que les alcalins et les alcalino-terreux inhibent la dépolymérisation aux profits de la fragmentation de la cellulose.

Les bio-huiles issues de biomasse imprégnée contiennent peu de dérivées phénoliques - phénols, guaiacols et syringols - produits par dépolymérisation de la lignine. D'autre part, les sels de nitrates favorisent l'augmentation des rendements en charbon ce qui laisse présager que la lignine est peu dégradée et qu'elle subit avant tout des réactions de carbonisation aux dépens de sa dépolymérisation.

La plus forte teneur en anhydrosaccharides d'une part, et la baisse de la proportion de dérivés phénoliques d'autre part suggère que la densité énergétique des bio-huiles obtenues par pyrolyse de biomasse imprégnée est plus faible que celle de l'huile brute. Il convient de rappeler que la faible proportion de dérivés phénoliques peut provenir de la vitesse de chauffe modérée à laquelle la biomasse est soumise dans le réacteur en lit fixe. En effet, comme évoqué dans le chapitre 1, le coefficient d'échange thermique du réacteur en lit fixe est d'environ $50\text{W/m}^2.\text{K}$ [54] ce qui permet d'obtenir des vitesses de chauffe de la biomasse d'environ 10°C/s . Or, pour augmenter la densité énergétique des bio-huiles, il est nécessaire de limiter la carbonisation de la lignine et de favoriser la formation de monomères aromatiques (faiblement oxygénés) ce qui requiert d'augmenter la vitesse de chauffe de la biomasse. Cette constatation nous a invité à poursuivre les essais de pyrolyse de biomasse imprégnée sur un réacteur à lit fluidisé. Comme discuté dans le chapitre 1, ce type de procédé permet d'augmenter les échanges thermiques d'un facteur 7 à 10 par rapport à un réacteur à lit fixe. Pour ces raisons, la partie 4 est dédiée à l'étude de la pyrolyse de biomasse imprégnée en lit fluidisé.

IV. Pyrolyse de biomasse imprégnée en lit fluidisé

Les essais de pyrolyse en lit fluidisé ont été réalisés dans un réacteur qui a été dimensionné, conçu et mis au point au Cirad au cours de la thèse. Dans cette partie, dédiée à la pyrolyse de biomasse imprégnée en lit fluidisé, nous avons souhaité restreindre le choix à deux sels métalliques afin d'étudier l'influence de la nature de l'anion, de la concentration en sel, et du temps de séjour des charbons dans le réacteur.

Les sels testés sont le nitrate de cérium et le nitrate de manganèse, c'est-à-dire un sel d'une terre rare et d'un métal de transition. Ce choix est justifié par le fait que, comme observé lors des essais en lit fixe, les métaux de transition ont un effet catalytique assez similaire et agissent avant tout sur la dépolymérisation de la cellulose. De plus, il apparaît que ces deux métaux semblent favoriser la production de CO₂ qui est susceptible de réduire la teneur en oxygène des bio-huiles.

Les essais en lit fixe ont permis de démontrer que l'anion joue un rôle crucial lors de la dégradation thermique du sel. Nous avons donc évalué – en plus des sels de nitrates de manganèse et de cérium – l'influence de l'acétate de manganèse. L'intérêt de ce sel est d'éviter l'introduction des composés soufrés ou chlorés dans l'huile de pyrolyse, contrairement aux sels de chlorures et de sulfates. D'autre part, nous avons étudié l'influence de la concentration en sel qui, comme l'indique Collard, modifie les rendements en produits de pyrolyse [26].

Enfin, nous avons démontré précédemment que les sels imprégnés dans la biomasse catalysent les mécanismes primaires de pyrolyse et que les sels se dégradent pour former des nanoparticules finement dispersées sur le charbon de pyrolyse. Les charbons sont parfois utilisés en tant que support de catalyse hétérogène pour d'autres applications [80, 114]. Partant de cette hypothèse, nous avons souhaité étudier l'influence du temps de séjour des charbons issus de la pyrolyse de biomasse imprégnée dans le réacteur de pyrolyse afin d'évaluer leurs effets potentiels sur les mécanismes secondaires de pyrolyse, c'est-à-dire, sur les réactions ayant lieu en phase gazeuse. Agir sur ce paramètre requiert de modifier la hauteur du lit de sable dans le réacteur à lit fluidisé.

1. Imprégnations complémentaires

Les essais de pyrolyse en lit fluidisé ont nécessité d'effectuer de nouvelles imprégnations sous vide avec les sels Mn(CH₃COO)₂, Mn(NO₃)₂ et Ce(NO₃)₃ à partir du protocole décrit dans le chapitre 2. Cependant, le pH de la solution de Mn(CH₃COO)₂ n'a pas été ajusté au même pH que les solutions de nitrate en raison du pKa élevé³⁷ du couple acido-basique CH₃COOH/CH₃COO⁻. En effet, abaisser le pH requiert une quantité très élevée d'acide nitrique pour abaisser le pH à 1,5 et entraîne ainsi l'insertion – non souhaitée dans ce cas – de nitrates. En outre, nous avons effectué une imprégnation à 1,5mmol/g de nitrate de manganèse pour étudier l'impact de la concentration. Les résultats d'imprégnations sont présentés dans le tableau 12. Les teneurs en métaux ont été déterminées à partir d'une mesure du taux de cendres, en effectuant une correction sur la teneur en oxygène des oxydes (cf chapitre 2. IV.1.d). Cette méthode permet d'estimer rapidement et

³⁷ Le pKa du couple CH₃COOH/CH₃COO⁻ est de 4,8.

précisément les teneurs en métaux imprégnés dans la biomasse³⁸. Les teneurs en nitrates ont été déterminées à partir de l'excès d'azote mesuré par analyse élémentaire. La teneur en anions acétates n'a pas pu être mesurée car il n'est pas possible de distinguer le carbone issu des acétates du carbone de la biomasse. Or, étant donné que la teneur massique en manganèse dans la biomasse est de 2,6%, nous pouvons calculer la teneur stœchiométrique en acétate, qui est de 5,5%. Comme évoqué précédemment, la teneur réelle est probablement inférieure à cette valeur.

	$\text{Mn}(\text{CH}_3\text{COO})_2$	$\text{Mn}(\text{NO}_3)_2$	$\text{Mn}(\text{NO}_3)_2$	$\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$
Teneur molaire en métal visée (mmol/g)	0,5	0,5	1,5	0,5
Teneur molaire en métal obtenue (mmol/g)	0,47	0,44	1,53	0,44
pH solution d'imprégnation	7	1,5	1,5	1,5
Teneur massique en métal (%)	2,6%	2,4%	8,4%	6,1%
Teneur en anion (%)	-	5,5%	9,3%	5,6%
Teneur en anion stœchiométrique (%)	5,5%	6,6%	19,0%	8,1%

Tableau 12 Résultats des imprégnations complémentaires avec les sels de nitrates de manganèse et de cérium et le sel d'acétate de manganèse. Les imprégnations ont été effectuées sous vide. Les teneurs molaires et massiques sont exprimées respectivement en mmol/g et en g/g de biomasse.

2. Effet catalytique des sels imprégnés sur les mécanismes de pyrolyse

Les essais de pyrolyse ont été effectués sur le réacteur à lit fluidisé en imposant une température de 500°C. Le réacteur a été dimensionné pour contenir un lit de sable de 10cm³⁹. Pour chaque essai, le réacteur a été alimenté avec une masse de biomasse comprise entre 50g et 100g avec un débit d'environ 50g/h. Ceci correspond à une durée de pyrolyse de 1h à 2h, ce qui est suffisant pour considérer que la conversion a lieu en régime permanent⁴⁰. Le protocole expérimental est détaillé au chapitre 2.

Afin de distinguer l'effet du lavage et de l'imprégnation, des essais de pyrolyse avec de la biomasse lavée – au même pH que les solutions d'imprégnations – ont été effectués. Cependant, avec cette biomasse, nous avons observé que le réacteur se bouchait au bout de quelques minutes en formant des particules de quelques centimètres constituées d'un mélange de sable et de charbon. En pratique, la défluidisation du lit est matérialisée, au cours de l'expérimentation, par une variation brutale de la température de la zone réactionnelle mesurée avec un thermocouple. Ce phénomène n'a pas été observé avec la biomasse brute ou imprégnée, par conséquent, les résultats sont comparés aux essais effectués à partir de biomasse brute.

Les causes de la défluidisation ont été étudiées en détail par Bartels et al. [203]. Selon cette équipe, l'aggrégation de particules peut provenir de la fusion des cendres ou de la présence d'un liquide « collant » qui se dépose à la surface des particules de biomasse. Il est clair que la fusion des cendres ne peut pas être à l'origine ce phénomène puisque la défluidisation du lit n'a pas été observée lors

³⁸ En toute rigueur, cette méthode mesure la teneur en métal imprégnée ainsi que la teneur en alcalins et en alcalino-terreux, néanmoins, comme explicité au début de ce chapitre, la teneur en alcalins et en alcalino-terreux dans la biomasse peut être négligée car elle est inférieure à 0,1%.

³⁹ La hauteur du lit au repos représente 2/5 de la hauteur totale du réacteur.

⁴⁰ Nous considérons que le profil de la température mesurée dans le réacteur (au niveau de la zone réactionnelle) est un bon indicateur pour déterminer si le régime permanent est atteint. En pratique cette température est stable au bout de quelques minutes ce qui permet de considérer que la conversion a lieu principalement en régime permanent.

des essais avec de la biomasse brute et ne peut, *a fortiori*, pas avoir lieu avec de la biomasse lavée qui contient moins de cendres. Selon nous, il est plus probable que la biomasse ait subi une hydrolyse partielle lors du lavage à pH acide, libérant notamment des molécules de β -D-glucose. Notons que la température de fusion du β -D-glucose est de 150°C et que cette espèce présente un aspect sirupeux et visqueux sous forme liquide. Cette hypothèse permet d'expliquer pourquoi la biomasse lavée s'aggrave au cours de la pyrolyse, néanmoins, elle ne permet pas de comprendre pourquoi ce phénomène n'a pas lieu à partir de biomasse imprégnée, qui comme la biomasse lavée, a probablement été partiellement hydrolysée. Bien que ces phénomènes soient très complexes, nous pensons que la présence de NO_2 peut favoriser l'oxydation du β -D-glucose en fusion. D'autre part, il est probable que l'acide nitrique puisse déshydrater le β -D-glucose pour former des anhydrosaccharides possédant une température de fusion bien plus élevée⁴¹.

Les rendements en produits de pyrolyse solide et liquide ont été déterminés en pesant les éléments de récupération avant et à la fin de l'essai. Les proportions de gaz de pyrolyse – CO_2 , CO , CH_4 , H_2 , C_2H_4 et CH_2H_6 – mais aussi de NO_x – NO_2 et NO – ont été mesurées en continu avec un μGC et un analyseur de combustion (Testo). Les teneurs en métaux dans les charbons n'ont pas pu être mesurées car ces derniers sont récupérés en sortie du cyclone et mélangés avec du sable qui provient du lit fluidisé. Cependant, nous supposons que les métaux restent piégés dans les charbons comme c'est le cas en lit fixe. Par la suite, nous présentons les rendements obtenus à partir de biomasse imprégnée avec $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2$, $\text{Mn}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ et $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$ à 0,5mmol/g. Puis, nous évaluons l'influence de la concentration en nitrate de manganèse : à 0,5mmol/g et à 1,5mmol/g ainsi que l'effet de l'imprégnation de $\text{Mn}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ dans la biomasse. Enfin, nous étudions l'influence du temps de séjour du charbon, sur les mécanismes primaires et secondaires de pyrolyse.

Les essais n'ont pas été dédoublés étant donné le temps consacré à chaque expérimentation et à la mise au point du réacteur. Cependant, nous nous sommes assurés de la répétabilité de l'expérimentation en effectuant la pyrolyse de biomasse brute en triplicat. Les résultats sont comparés aux rendements obtenus à partir de biomasse brute en raison des problèmes évoqués avec la biomasse lavée.

a. Influence de l'imprégnation de sels de nitrates et d'acétate sur les mécanismes primaires de pyrolyse

Cette sous-partie est consacrée à l'étude de l'effet catalytique des sels de nitrates de cérium et de manganèse ainsi que du sel d'acétate de manganèse sur les mécanismes primaires de pyrolyse dans un réacteur à lit fluidisé. Les biomasses contiennent une teneur molaire en sel de 0,5mmol/g. Les rendements en produits de pyrolyse sont présentés sur la figure 55.

⁴¹ D'après la base de donnée en ligne de la Royal Society of Chemistry, la température de fusion du lévoglucosan est estimée à 383°C +/- 42°C (<https://www.chemspider.com/>)

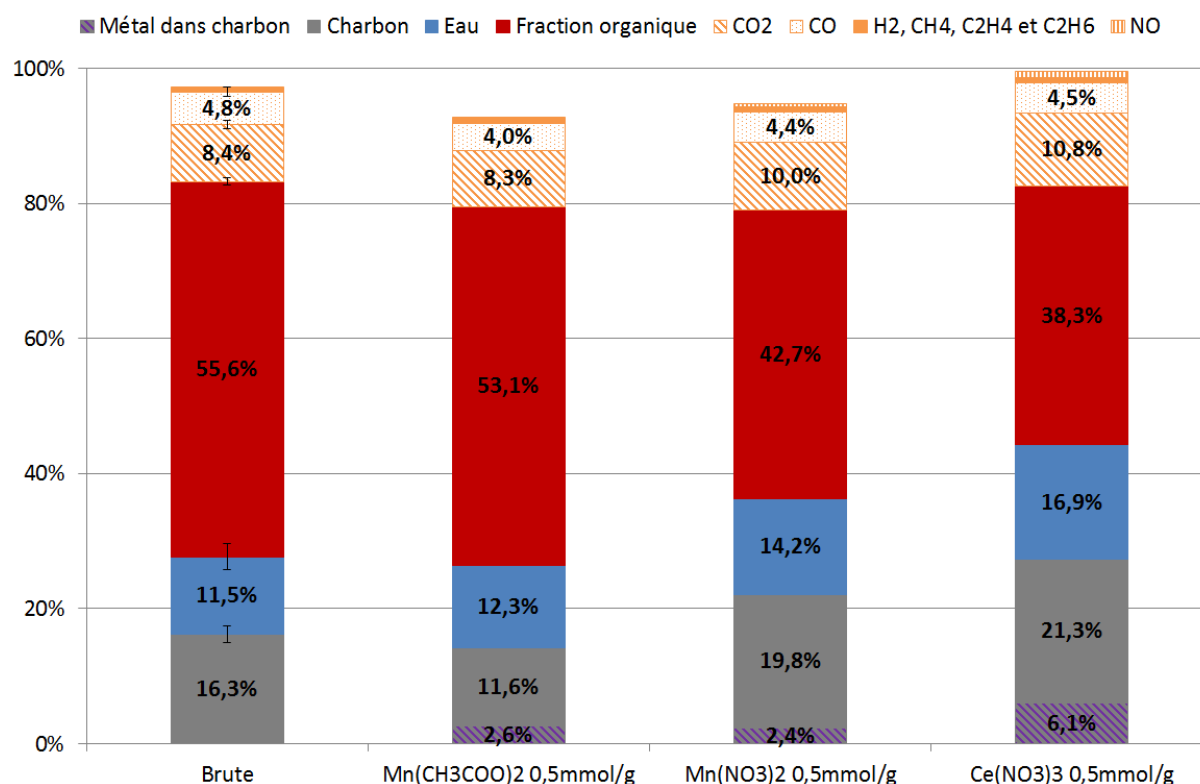


Figure 55 Rendements en produits de pyrolyse flash en lit fluidisé - hauteur de lit standard - à partir de biomasse brute et de biomasses imprégnées avec $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2$, $\text{Mn}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ et $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$ à 0,5mmol/g à 500°C. Les barres d'erreurs ont été mesurées pour la biomasse brute à partir de 3 essais

Le bilan massique est d'environ 95% mais est un peu plus faible – 92,7% – pour l'essai effectué avec de l'acétate de manganèse. Dans le cas de la biomasse brute, les rendements en charbon, en bio-huile et en gaz sont respectivement de 16,3% +/- 1,3%, de 67,1% +/- 1,7% et de 13,9% +/- 1,5% ce qui correspond à des valeurs habituellement rapportées dans la littérature sur ce type de réacteur [47]. A titre comparatif, ces rendements sont respectivement de 26,9%, 51,1% et 16,3% en lit fixe (à partir de biomasse brute), ce qui indique notamment que l'emploi d'un réacteur à lit fluidisé permet de réduire les rendements en charbons aux profits des rendements en bio-huiles. En outre, les faibles écarts observés entre les trois essais effectués à partir de biomasse brute attestent de la répétabilité de l'expérimentation.

En présence de sels de nitrates – $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$ et $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2$ – les rendements en charbons augmentent ce qui permet d'affirmer que la présence de ces sels favorise la carbonisation. Ce résultat est en accord avec les observations faites au préalable en lit fixe. En revanche, le rendement en charbon à partir de biomasse imprégnée avec de l'acétate de manganèse est beaucoup plus faible que celui obtenu avec du $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2$ ce qui suggère que le sel d'acétate ne favorise pas les réactions de carbonisation contrairement aux sels de nitrates.

D'autre part, le rendement de la fraction organique liquide est peu impacté par la présence de $\text{Mn}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ alors qu'il diminue sensiblement lorsque la biomasse est imprégnée avec $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2$ ou $\text{Ce}(\text{NO}_3)_2$ par rapport au rendement à partir de biomasse brute. Concernant les gaz, l'insertion d'un sel de nitrate se traduit par une augmentation des rendements en CO_2 et par la production de NO . L'absence de NO_2 suggère que cette espèce très réactive a été réduite en NO , probablement selon les équations 19 et 20.

Les différences notables entre les rendements obtenus en présence de $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2$ et de $\text{Mn}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ confirment que les anions agissent sur les mécanismes primaires. La dégradation du sel d'acétate de manganèse est un processus complexe. En effet, d'après Afzal *et al.* l'acétate de manganèse se dégrade pour former du CO_2 et de l'acétone entre 270°C et 320°C sous atmosphère inerte [148]. Cependant, il paraît plus probable que les acétates forment de l'acide acétique. Notons que, contrairement aux sels de nitrates la dégradation thermique du sel d'acétate ne produit ni acide de Brønsted fort, ni espèce oxydante. Or, selon Branca *et al.* la présence d'acide de Brønsted favorise les réactions de déshydratation et la formation de charbon [146]. D'autre part, la présence d'un oxydant diminue les rendements en bio-huiles. Ces deux aspects permettent d'expliquer les différences obtenues par pyrolyse de biomasse imprégnée avec des sels de nitrates ou d'acétates.

Par la suite, afin de distinguer les mécanismes primaires de dépolymérisation et de fragmentation, les bio-huiles ont été injectées en GC-MS selon le protocole détaillé au chapitre 2. Ces analyses ont permis de déterminer les teneurs en anhydrosaccharides, en alcools, en aldéhydes, en cétones, en furanes et en dérivées phénoliques (phénols, guaiacols et syringols). Les résultats sont présentés sur le tableau 13.

Biomasse		Brute	Brute	Ce(NO3)3	Mn(CH3COO)3	Mn(NO3)2	Mn(NO3)2	Mn(NO3)2
Concentration sel (mmol/g)		-	0,5	0,5	0,5	0,5	1,5	1,5
Lit fluidisé		1 lit	1/2 lit	1 lit	1 lit	1 lit	1 lit	1/2 lit
CAS	Anhydrosaccharides							
498-07-7	1,6-Anhydro-β-D-glucopyranose (Levoglucofan)	49,1 +/- 16,6	52,3	97,5	76,4	108,1	88,4	37,8
113781-13-8	1-Hydroxy, (1R)-3,6-dioxabicyclo[3.2.1]octan-2-one (LAC)	3,2 +/- 1,5	3,5	34,1	48,7	36,7	3,0	3,9
4451-30-3	1,4:3,6-Dianhydro-α-D-glucopyranose (DGP)	6,8 +/- 1,1	7,1	12,4	7,0	15,2	27,5	13,0
	<i>Sous-total</i>	59,1 +/- 19,3	62,9	144,0	132,0	160,1	118,9	54,7
	Aldéhydes, cétones, acides carboxyliques et alcools							
67-56-1	Méthanol	18,2 +/- 0,5	18,3	9,4	11,7	9,5	19,0	21,1
50-00-0	Formaldéhyde	18,0 +/- 0,8	22,5	1,5	16,3	1,8		
75-07-0	Acétaldéhyde	1,6 +/- 1,5	0,6	3,1	2,5	4,0		0,5
23147-58-2	Glycolaldéhyde (hydroxyacétaldéhyde)	41,6 +/- 0,7	47,9	10,8	33,0	18,3		
116-09-6	1-hydroxy-2-propanone	33,4 +/- 11,6	31,6	16,1	19,0	17,9	1,7	18,8
5077-67-8	1-hydroxy-2-butanone	5,1 +/- 0,0		3,2	1,6	3,3		
592-20-1	1-acétyloxy-2-propanone	1,4 +/- 0,3	1,3	2,2		2,4	2,5	2,2
64-18-6	Acide formique	11,7 +/- 1,5	15,5	6,3	7,7	8,1	3,9	12,3
64-19-7	Acide acétique	58,1 +/- 9,0	62,6	45,7	70,5	49,0	69,6	61,4
79-09-4	Acide propionique	1,4 +/- 0,1	1,7	1,7	1,0	1,8	1,6	1,5
930-30-3	2-cyclopenten-1-one	2,0 +/- 0,0	2,1	1,7	1,2	1,8	1,0	2,1
2758-18-1	3-méthyl-2-cyclopenten-1-one	0,5 +/- 0,1	0,6	0,5	0,3	0,5	0,5	0,5
10493-98-8	2-hydroxy-2-cyclopenten-1-one	6,6 +/- 0,5	5,6	1,1	3,1	1,8	0,1	0,1
765-70-8	3-méthyl-1,2-cyclopentanedione	3,2 +/- 0,5	4,1	5,9	5,5	6,6	2,5	1,7
	<i>Sous-total</i>	202,8 +/- 27,0	214,3	109,0	173,3	126,7	102,2	122,2
	Furanes							
98-01-1	Furfural	5,4 +/- 0,6	5,7	5,7	6,1	7,0	1,0	4,3
620-02-0	5-méthylfurfural	0,7 +/- 0,2	0,7	1,2	0,8	1,5	0,7	1,1
67-47-0	5-hydroxyméthylfurfural	2,6 +/- 2,4	0,3		6,7	8,0	0,5	0,3
98-00-0	Alcool furfurylique (2-furanmethanol)	4,1 +/- 0,6	4,8	1,5	1,6	1,9	1,2	0,6
	<i>Sous-total</i>	12,8 +/- 3,8	11,5	8,4	15,2	18,4	3,5	6,3
	Phénols, guaiacols et syringols							
108-95-2	Phénol	0,9 +/- 0,2	1,1	0,8	0,5	0,9	1,0	0,7
95-48-7								
106-44-5	o-crésol, m-crésol et p-crésol	1,1 +/- 0,2	1,2	1,0	0,4	1,0	0,5	0,4
108-39-4								
95-65-8								
105-67-9	3,4-diméthylphénol et 2,4-diméthylphénol	0,3 +/- 0,1	0,3	0,3	0,2	0,3	0,1	0,1
123-31-9	Hydroquinone (4-hydroxyphénol)	1,0 +/- 0,2	0,9	0,2	0,2	0,3	0,6	0,3
90-05-1	Guaiacol	3,4 +/- 0,1	3,8	2,2	1,4	2,5	2,4	1,4
93-51-6	4-méthylguaiacol	2,2 +/- 0,6	2,1	1,3	1,6	1,7	0,2	0,2
2785-89-9	4-éthylguaiacol	0,6 +/- 0,2	0,6	0,3	0,3	0,3	0,1	0,1
7786-61-0	4-vinylguaiacol (2-méthoxy-4-vinylphénol)	4,4 +/- 1,5	4,7	1,8	4,0	2,5	0,2	0,1
97-53-0	4-allylguaiacol (eugenol) et 4-propenylguaiacol (isoeugenol)	3,9 +/- 1,0	3,8	1,2	3,1	2,1	0,2	0,1
97-54-1								
91-10-1	Syringol	7,1 +/- 0,4	7,0	3,8	2,3	4,6	2,9	1,6
	<i>Sous-total</i>	24,8 +/- 4,6	25,4	12,9	14,0	16,2	8,0	4,9
	Espèces azotées							
110-86-1	Pyridine	0,1 +/- 0,0	0,1	0,2	0,1	0,2	0,3	0,4
109-06-8	Pyridine-2-méthyl	0,0 +/- 0,0		0,1		0,0	0,1	0,1
	<i>Sous-total</i>	0,1 +/- 0,0	0,1	0,2	0,1	0,2	0,4	0,5
	Total espèces quantifiées	299,7	314,2	274,5	334,6	321,6	233,0	188,6

Tableau 13 Composition des bio-huiles obtenues par pyrolyse en lit fixe de biomasse brute ou imprégnée (en mg/g). Les barres d'erreurs ont été déterminées à partir des compositions de 3 bio-huiles obtenues à partir de biomasse brute. Celles-ci représentent les valeurs minimales et maximales. Dans le cas des essais à partir de biomasse brute, les écarts des sous-totaux et du total des espèces quantifiées sont donnés à titre indicatif.

En premier lieu, nous pouvons observer que l'huile brute produite en lit fluidisé contient plus de dérivés phénoliques (phénols, guaiacols et syringols) que l'huile brute produite en lit fixe : 24,8mg/g contre 16,2mg/g. En particulier, les teneurs en phénol, en guaiacol et en syringol sont respectivement de 0,9 mg/g, 3,4 mg/g et 7,1 mg/g en lit fluidisé contre 1,8 mg/g, 1,3 mg/g et 2,1 mg/g en lit fixe. Ceci confirme l'importance d'opérer à vitesse de chauffe élevée pour dépolymériser efficacement la lignine tout en limitant les réactions de carbonisation de cette macromolécule. Malgré cela, nous pouvons observer que les teneurs en dérivés phénoliques sont plus faibles dans les bio-huiles obtenues à partir de biomasse imprégnée avec des sels de nitrates et d'acétate que dans le cas de l'huile de pyrolyse brute. Ce résultat montre que l'insertion de manganèse et de cérium sous forme de sel de nitrate ou d'acétate ne permet pas de favoriser la dépolymérisation de la lignine pour augmenter la production de dérivées phénoliques.

Dans le cas des bio-huiles obtenues à partir de biomasse imprégnée avec $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2$, $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$ et $\text{Mn}(\text{CH}_3\text{COO})_2$, nous observons que la teneur en acide acétique est plus élevée dans l'huile obtenue avec le sel d'acétate ce qui indique que ce sel se dégrade pour former principalement de l'acide acétique.

Les teneurs en anhydrosaccharides des huiles obtenues à partir de ces trois biomasses imprégnées – à 0,5mmol/g - sont sensiblement plus élevées que celles de l'huile brute. En particulier, les sels imprégnés ont une influence drastique sur la production de LAC puisque sa teneur est de 3,2mg/g dans l'huile brute contre 34,1mg/g et 36,7mg/g avec $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$ et $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2$ et 48,7mg/g à partir de biomasse imprégnée avec de l'acétate de manganèse. En outre, ces résultats démontrent que pour produire du LAC le sel d'acétate de manganèse est plus efficace que le sel de nitrate de manganèse. De plus, les teneurs en lévoglucosan sont de 49,1mg/g, 97,5mg/g, 76,4mg/g et 108,1mg/g dans le cas respectivement des biomasses brute et imprégnées avec $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$, $\text{Mn}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ et $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2$. Ce résultat confirme l'influence du cérium et du manganèse pour catalyser les réactions primaires de dépolymérisation. En outre, la plus faible proportion de lévoglucosan et la teneur en LAC plus élevée en présence d'acétate de manganèse par rapport au nitrate de manganèse provient probablement du fait que la production de ces deux anhydrosaccharides résulte de réactions compétitives. Enfin, les teneurs en DGP augmentent en présence de sel de nitrate alors qu'elles n'augmentent pas dans le cas de l'huile obtenue à partir de biomasse brute et imprégnée le sel d'acétate. Ce résultat conforte le fait que le DGP semble se former à partir de cellulose déshydratée en présence d'un acide de Brønsted fort, tel que l'acide nitrique, produit lors de la dégradation thermique des sels de nitrates. Rappelons que les sels d'acétate se dégradent pour former principalement de l'acide acétique [148] qui n'est pas un acide fort.

Comme attendu, les teneurs en produits de la fragmentation tels que le glycoaldéhyde et le 1-hydroxy-2-propanone sont plus faibles dans les bio-huiles issues de biomasses imprégnées en comparaison avec l'huile brute. Ce résultat confirme que les sels imprégnés dans la biomasse favorisent la dépolymérisation aux dépens de la fragmentation. En analysant plus finement ces résultats, nous pouvons observer que les teneurs en glycoaldéhyde et en 1-hydroxy-2-propanone sont plus élevées lorsque la biomasse contient un sel d'acétate que lorsqu'elle contient un sel de nitrate mais restent inférieures aux teneurs de l'huile brute. Il convient de rappeler que le pH de la solution d'imprégnation contenant $\text{Mn}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ est de 7 contre 1,5 dans le cas des sels de nitrates. Or, l'acidité de la solution d'imprégnation favorise le lavage des alcalins et des alcalino-terreux qui catalysent les mécanismes primaires de fragmentation. Selon nous, la plus forte teneur en produits

de fragmentation - glycoaldéhyde et en 1-hydroxy-2-propanone – indique que la biomasse imprégnée avec le sel d'acétate contient une proportion d'alcalins et d'alcalino-terreux plus importante que les biomasses imprégnées avec des sels de nitrates.

b. Influence de la concentration en nitrate de manganèse sur les mécanismes primaires de pyrolyse

Dans ce paragraphe, nous évaluons l'influence de la concentration en nitrate de manganèse en comparant les rendements obtenus à partir de biomasses imprégnées à 0,5mmol/g et à 1,5mmol/g. Les résultats sont comparés aux rendements à partir de biomasse brute sur la figure 56.

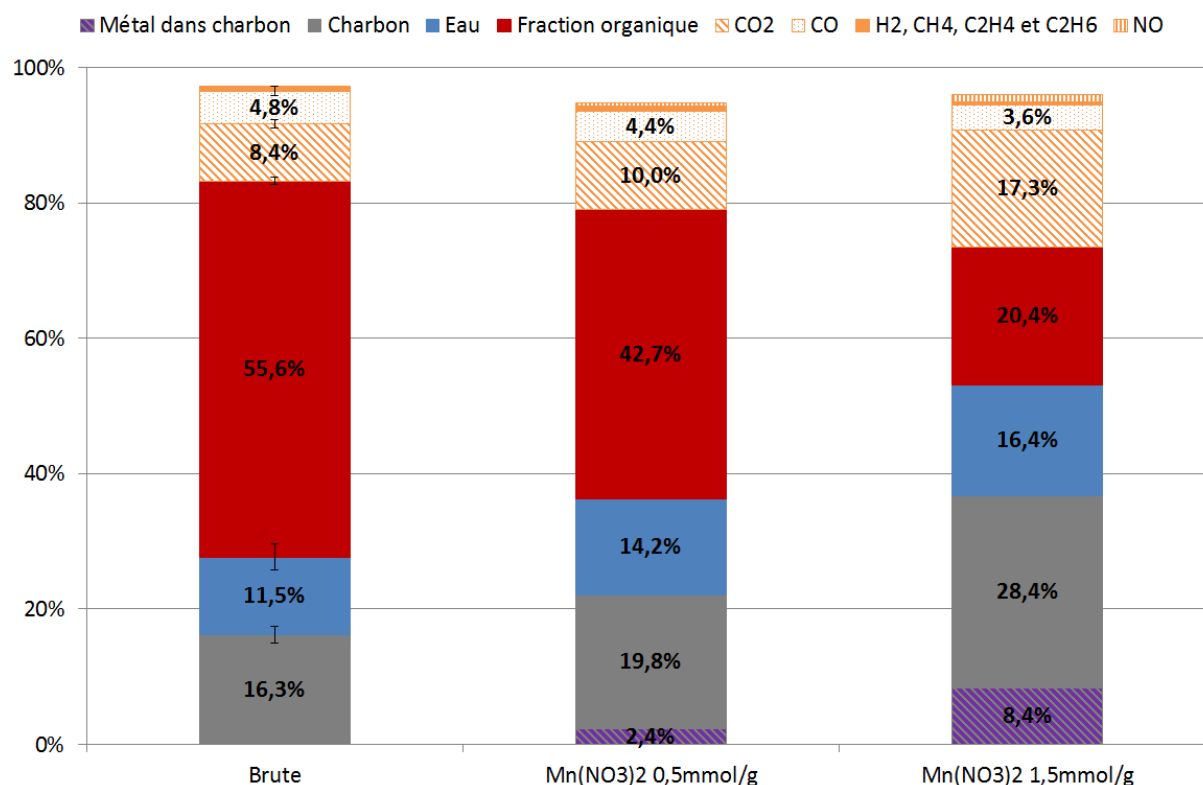


Figure 56 Rendements obtenus par pyrolyse flash de biomasse brute ou imprégnée avec du nitrate de manganèse à 0,5mmol/g et à 1,5mmol/g à 500°C. Les essais ont été effectués dans un réacteur à lit fluidisé - hauteur de lit standard -. Les barres d'erreurs ont été mesurées pour la biomasse brute à partir de 3 essais

Lorsque la teneur en nitrate de manganèse augmente, les rendements en charbons, en eau et en CO₂ augmentent aux dépens de la fraction organique des bio-huiles. Ces résultats confirment la forte propension du nitrate de manganèse à favoriser la carbonisation, la déshydratation et la décarboxylation.

Les rendements en NO sont d'environ 0,4% et 1,0% à partir des biomasses imprégnées respectivement avec 0,5mmol/g et 1,5mmol/g de Mn(NO₃)₂. Des traces de NO₂ ont été détectées avec la biomasse imprégnée avec la plus forte teneur en sel, cependant, elles représentent 0,002% du rendement et ont donc été négligées. La proportion d'azote contenue dans le NO comparée à l'azote apporté par l'imprégnation de nitrates est présentée dans le tableau 14. Les teneurs en azote dues aux nitrates et à l'oxyde d'azote sont nommées %N_{NO₃-} et %N_{NO} alors que la proportion d'azote contenue dans le NO par rapport à l'insertion de nitrates est notée %N_{NO}/%N_{NO₃-}.

	Teneur en NO_3^- dans la biomasse (%)	Rendement en NO (%)	% $\text{N}_{\text{NO}_3^-}$	% N_{NO}	% $\text{N}_{\text{NO}}/\text{N}_{\text{NO}_3^-}$
$\text{Mn}(\text{NO}_3)_2$ 0,5mmol/g	5,5%	0,4%	1,2%	0,2%	15%
$\text{Mn}(\text{NO}_3)_2$ 1,5mmol/g	9,3%	1,0%	2,1%	0,5%	22%

Tableau 14 Teneurs en nitrates dans la biomasse et rendements en NO pour effectuer un bilan azote à partir de la proportion d'azote contenue dans le NO (% N_{NO}) par rapport à l'azote apporté par l'insertion de nitrates (% $\text{N}_{\text{NO}_3^-}$)

D'après ces résultats, nous pouvons remarquer que la proportion d'azote contenue dans le monoxyde d'azote représente environ 20% de l'azote dû aux nitrates. Ce résultat suggère que les nitrates se dégradent pour former d'autres espèces azotées. Or, comme discuté précédemment, les nitrates se sont probablement décomposés pour former de l'acide nitrique. En outre, l'azote se retrouve partiellement dans les bio-huiles comme l'atteste la présence d'espèces azotées telles que la pyridine. Néanmoins, ces espèces représentent moins de 0,4mg/g des bio-huiles ce qui représente des quantités très faibles. D'autres analyses sont requises pour effectuer des bilans azote complets, cependant, ces résultats suggèrent qu'une fraction importante des nitrates se décompose pour former de l'acide nitrique ainsi que du NO_2 qui est ensuite réduit en NO.

D'après le tableau 13, l'analyse de l'huile obtenue à partir de biomasse imprégnée avec 1,5mmol/g de $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2$ révèle des teneurs plus élevées en DGP, en méthanol et en acide acétique que dans le cas d'une biomasse imprégnée avec le même sel à 0,5mmol/g. La hausse de la teneur en DGP confirme l'influence du sel sur la formation de cette molécule. A l'inverse, nous pouvons remarquer que la teneur en LAC diminue fortement lorsque la teneur en sel augmente et passe 36,7mg/g à 3,0mg/g dans les bio-huiles produites à partir de biomasses imprégnées en $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2$ à 0,5mmol/g et à 1,5mmol/g respectivement. Ce résultat démontre que la quantité de sel doit être optimisée pour favoriser la production de LAC et que le maximum est compris entre 0mmol/g et 1,5mmol/g de sel de nitrate de manganèse. La présence d'un maximum lié à la quantité de sel pour produire du LAC a déjà été observée par Branca *et al.* [146] en présence de sulfate de fer. En effet, cette équipe de recherche a montré que le rendement en LAC est plus important lorsque la biomasse contient 0,7% de sel de sulfate de fer que lorsque celle-ci en contient 1,5% ou plus. D'autre part, toujours selon cette équipe, lorsque la biomasse ne contient pas de sel, la teneur en LAC est quasiment nulle ce qui confirme l'importance d'imprégner la biomasse avec un sel pour produire cette molécule en modifiant les mécanismes primaires de dépolymérisation.

c. Influence du temps de séjour du charbon dans le réacteur : le charbon formé peut-il catalyser les mécanismes secondaires de pyrolyse ?

Les résultats obtenus sur le réacteur à lit fluidisé - ainsi que sur le réacteur à lit fixe - montrent que l'imprégnation de la biomasse permet de catalyser les mécanismes primaires de pyrolyse. Comme évoqué précédemment, les charbons obtenus à partir de biomasse imprégnée contiennent des nanoparticules finement réparties. Ces charbons peuvent être vus comme un potentiel catalyseur hétérogène constitué d'un support carboné sur lequel sont déposés de nombreux sites catalytiques. En d'autres termes, les charbons issus de la pyrolyse de biomasse imprégnée pourraient catalyser les mécanismes secondaires. Pour mettre en évidence ces phénomènes, nous avons cherché à augmenter le temps de séjour des charbons, formés directement dans le réacteur, par pyrolyse de biomasse imprégnée pour favoriser leur contact avec les vapeurs. L'augmentation du temps de séjour permet l'accumulation des charbons dans le réacteur. *In fine*, cela permet d'augmenter la hauteur du lit de charbon que les vapeurs de pyrolyse traversent favorisant ainsi le contact gaz/solide entre les vapeurs et les charbons. Pour augmenter le temps de séjour des charbons, nous avons

réduit la hauteur du lit de sable au repos de 10cm à 5cm comme l'illustre la figure 57. De plus, le réacteur a été alimenté avec de la biomasse fortement imprégnée - à 1,5mmol/g de sel de $Mn(NO_3)_2$ - afin de se mettre dans des conditions optimales pour observer un potentiel effet catalytique des charbons contenant des métaux sur les mécanismes secondaires. Les résultats ont été comparés avec ceux obtenus pour la biomasse brute.

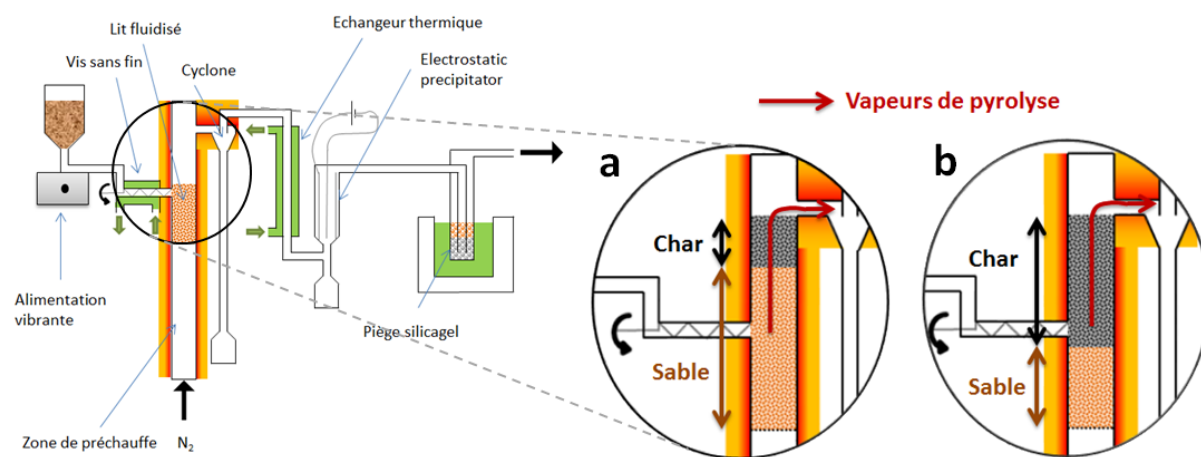


Figure 57 Influence du temps de séjour du charbon dans le réacteur. Hauteur lit de sable au repos, a : 10cm et b : 5cm.

Les résultats de pyrolyse de biomasse brute et imprégnée dans le réacteur contenant un lit de sable de 10cm ou de 5cm (1/2 lit) sont présentés sur la figure 58.

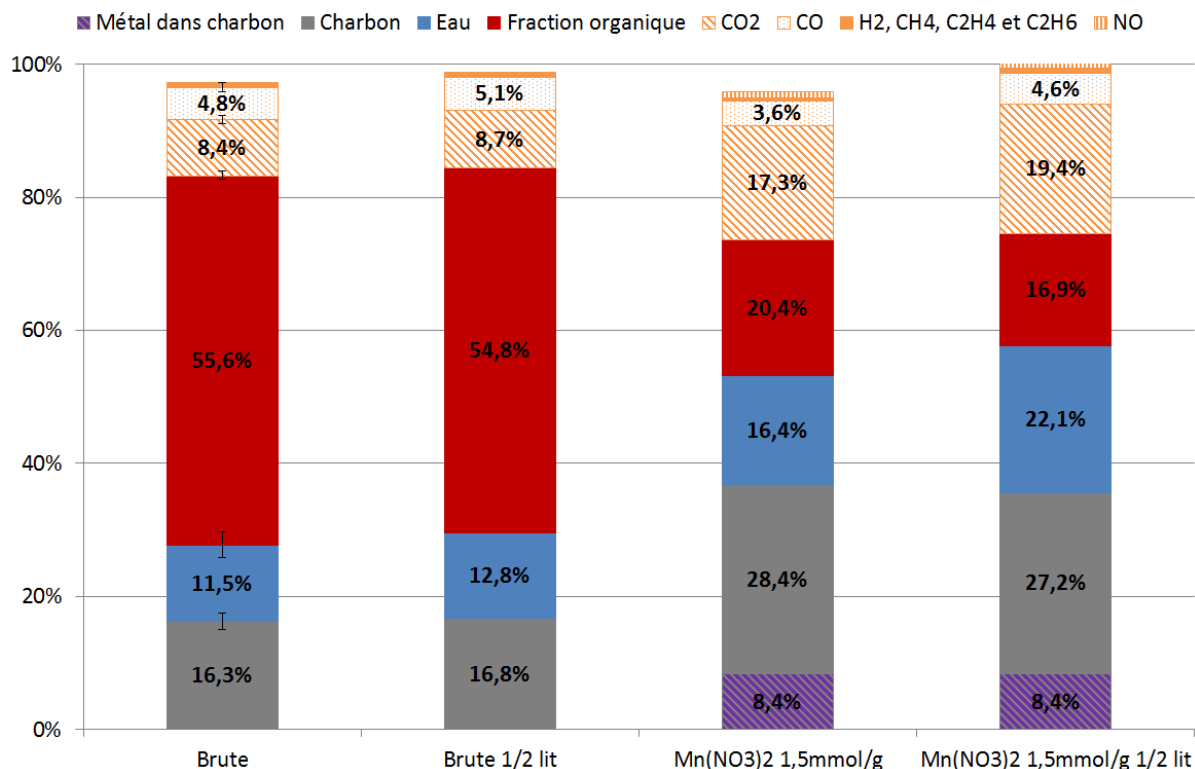


Figure 58 Rendements de pyrolyse flash en lit fluidisé obtenus à partir de biomasse brute et de biomasse imprégnée avec du nitrate de manganèse à 1,5mmol/g à 500°C. Les barres d'erreurs ont été mesurées pour la biomasse brute avec une hauteur de lit standard à partir de 3 essais. Les erreurs absolues sont de +/- 1,3% pour le charbon, +/- 2% pour l'eau, +/- 0,6% pour la fraction organique des bio-huiles, +/- 0,6% pour le CO₂, +/- 0,7% pour le CO et de +/- 0,1% en sommant les écarts de H₂, CH₄, C₂H₄ et C₂H₆.

Dans le cas de la biomasse brute convertie dans un ½ lit, les écarts observés pour les rendements en produits de pyrolyse sont inférieurs aux incertitudes mesurées à partir de biomasse brute avec un lit standard. Ceci suggère que l'augmentation du temps de séjour des charbons dans le réacteur de pyrolyse a un peu d'impact sur les mécanismes de pyrolyse.

En revanche, en utilisant de la biomasse imprégnée avec du nitrate de manganèse (à 1,5mmol/g), la réduction de la hauteur du lit de sable provoque une hausse sensible des rendements en eau et en CO₂ - par déshydratation et par décarboxylation - et une diminution de la fraction organique liquide. De plus, toujours en présence de biomasse imprégnée avec du nitrate de manganèse, les rendements en H₂ et CH₄ sont respectivement de 0,35% et 0,37% en demi lit contre 0,24% et 0,20% avec une hauteur de lit standard. Etant donné que tous les autres paramètres sont identiques, ces résultats suggèrent que l'augmentation du temps de séjour des charbons contenant des métaux influence les réactions ayant lieu en phase gazeuse, c'est-à-dire les mécanismes secondaires de pyrolyse.

Afin de corroborer cette hypothèse, les bio-huiles obtenues ont été analysées en GC-MS pour détecter des produits par des mécanismes secondaires de pyrolyse. Concernant les essais effectués avec de la biomasse brute en modifiant le temps de séjour des charbons, nous pouvons observer dans le tableau 13 que les teneurs de toutes les espèces analysées sont très proches. A l'inverse, les teneurs en anhydrosaccharides et en espèces à chaînes carbonées courtes varient significativement dans les bio-huiles produites à partir de Mn(NO₃)₂ à 1,5mmol/g. En particulier, les teneurs en lévoglucosan et en DGP passent respectivement de 88,4mg/g à 37,8mg/g et de 27,5mg/g à 13,0mg/g

lorsque le temps de séjour des charbons - contenant des métaux - augmente. De plus, la teneur en acide formique passe de 3,9mg/g à 12,3mg/g lorsque la hauteur du lit est divisée par deux. L'augmentation de la teneur en acide formique est, selon Patwardhan *et al.* [125], caractéristique du craquage. Ces résultats démontrent que les charbons de pyrolyse contenant des nanoparticules catalysent, au contact des vapeurs, les mécanismes secondaires de pyrolyse. D'autre part, les charbons issus de la biomasse brute semblent n'avoir aucun effet catalytique sur ces mécanismes secondaires dans les conditions étudiées.

En résumé, les essais de pyrolyse réalisés sur le réacteur à lit fluidisé ont permis de démontrer que les sels imprégnés dans la biomasse – $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2$, $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$ et $\text{Mn}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ - catalysent la formation d'anhydrosaccharides par dépolymérisation de la cellulose. Cependant, l'insertion de ces sels ne permet pas de favoriser la dépolymérisation de la lignine pour augmenter la teneur en dérivées phénoliques. D'autre part, les charbons formés par pyrolyse de biomasse imprégnée peuvent, au contact des vapeurs, catalyser les mécanismes secondaires tels que le craquage et la dépolymérisation.

Dans la partie suivante, nous nous proposons d'analyser les bio-huiles produites dans le réacteur à lit fluidisé afin d'évaluer l'impact des sels et des conditions opératoires sur la désoxygénation des bio-huiles ainsi que sur leurs densités énergétiques.

3. Influence des sels métalliques imprégnés sur la désoxygénation de la fraction organique des bio-huiles

La composition élémentaire des bio-huiles obtenues par pyrolyse flash de biomasse imprégnée en lit fluidisé a été déterminée par analyse élémentaire (voir chapitre 2.IV.1.a). Notons que seule la fraction organique des bio-huiles est valorisable, c'est pourquoi nous avons calculé les compositions élémentaires sur base anhydre, en soustrayant la contribution de l'eau mesurée par Karl Fisher. Les résultats sont présentés sur le diagramme de Van Krevelen de la figure 59 qui permet à la fois d'évaluer la désoxygénation de la fraction organique des bio-huiles ainsi que leurs densités énergétiques respectives. Le calcul des courbes de niveaux de densités énergétiques, déterminé à partir de la corrélation de Channiwala [92], est présenté en annexe B.

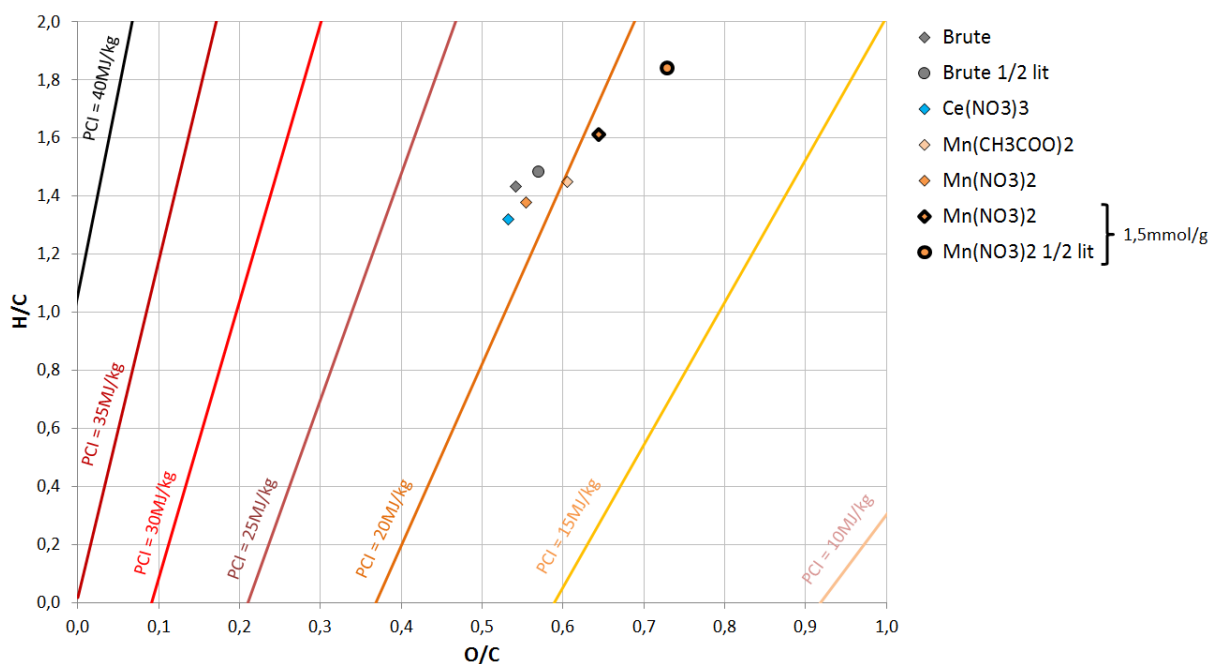


Figure 59 Distribution sur un diagramme de Van Krevelen des fractions organiques des bio-huiles obtenues par pyrolyse flash de biomasses imprégnées en lit fluidisé. La teneur en sel est, sauf indication contraire, fixée à 0,5mmol/g. De même, la hauteur du lit au repos par défaut est de 10cm. Elle est de 5cm dans le cas « ½ lit ». Le calcul des courbes de niveaux de densité énergétiques est détaillé en annexe B

Ces résultats montrent que la densité énergétique de la fraction organique de l'huile de pyrolyse brute obtenue avec une hauteur de lit standard est d'environ 21MJ/kg pour des ratios O/C et H/C de 0,54 et 1,43. En revanche, les ratios O/C des bio-huiles anhydres produites en présence de Ce(NO₃)₃, Mn(NO₃)₂ et Mn(CH₃COO)₂ à 0,5mmol/g sont respectivement de 0,53 ; 0,55 et 0,60 ce qui montre que l'imprégnation du sel a peu d'influence sur la désoxygénation. De plus, l'augmentation de la teneur en Mn(NO₃)₂ à 1,5mmol/g a peu d'intérêt du point de vue de la désoxygénation puisque le ratio O/C est de 0,64 contre 0,55 dans le cas de la biomasse imprégnée à 0,5mmol/g. Ces résultats sont cohérents avec le fait que ces sels favorisent la production d'anhydrosaccharides - qui sont des espèces fortement oxygénées - et inhibent la dépolymérisation de la lignine pour former des dérivés phénoliques faiblement oxygénés. En définitive, malgré leurs effets catalytiques principalement sur les mécanismes primaires mais aussi - dans certaines conditions - sur les mécanismes secondaires, les sels imprégnés dans la biomasse ne permettent pas de favoriser la désoxygénation des bio-huiles.

V. Conclusion

L'objectif des travaux présentés dans ce chapitre était de déterminer si l'imprégnation de la biomasse avec des sels de nitrates et d'acétate peut permettre de désoxygéner partiellement les bio-huiles en catalysant les mécanismes primaires de pyrolyse.

Les essais de pyrolyse effectués avec de la biomasse imprégnée ont permis de démontrer que l'imprégnation permet de catalyser les mécanismes primaires de pyrolyse. En particulier, l'insertion d'un terre rare et de métaux de transition sous forme de sels - Mn(NO₃)₂, Mn(CH₃COO)₂, Fe(NO₃)₃, Co(NO₃)₂, Ni(NO₃)₂, Cu(NO₃)₂, Zn(NO₃)₂ et Ce(NO₃)₃ - a un impact considérable sur la dépolymérisation de la cellulose. Les analyses effectuées sur les biomasses révèlent que les cations mais aussi les anions - NO₃⁻ et CH₃COO⁻ - constituent une fraction importante de la biomasse imprégnée. La particularité des sels de nitrates est qu'ils se dégradent entre 130°C et 270°C, c'est-à-

dire à des températures plus faibles que celles requises pour convertir l'hémicellulose (extremum dTG à 300°C) et la cellulose (extremum dTG à 360°C). Ceci n'est pas anodin puisque les nitrates se dégradent pour former du NO₂ (qui est un puissant oxydant) et de l'acide nitrique au cours de la pyrolyse, au sein de la biomasse. Nous avons démontré qu'environ 20% de l'azote issu des nitrates est converti en NO, probablement produit par réduction du NO₂. Ce résultat suggère qu'une fraction importante des nitrates est potentiellement convertie en acide nitrique.

Les acides de Brønsted forts, tel que l'acide nitrique, favorisent les réactions de déshydratation et de carbonisation ainsi que l'hydrolyse de la cellulose. En présence de sels de nitrates, l'augmentation des teneurs en DGP, formé à partir de cellulose déshydratée, semble confirmer la formation d'acide nitrique avant que la cellulose ne subisse des réactions de dépolymérisation. D'autre part, la formation de lévoglucosan, produit par dépolymérisation de la cellulose, semble être favorisée à la fois par la présence des métaux mais aussi par l'absence d'alcalins et d'alcalino-terreux. Enfin, nous avons montré que le LAC représente une fraction significative des bio-huiles issues de biomasses imprégnées alors que cette molécule est produite en quantités négligeables dans les bio-huiles obtenues à partir de biomasses lavée ou brute. Dans le cas de l'huile obtenue en lit fixe à partir de biomasse imprégnée avec Zn(NO₃)₂, les anhydrosaccharides représentent 1/3 de la fraction organique. Avec de telles teneurs, la séparation de ces anhydrosaccharides pour produire des molécules plateformes devient très avantageuse et peut être envisagée pour une valorisation chimique des bio-huiles.

D'autre part, les sels de nitrates favorisent la carbonisation de la lignine aux dépens de sa dépolymérisation qui permet de produire des dérivés phénoliques. Or, contrairement aux anhydrosaccharides les dérivés phénoliques sont faiblement oxygénés. En conséquence, les fractions organiques des bio-huiles obtenues en présence de sel possèdent une teneur en oxygène – exprimée avec un ratio O/C – plus élevées ou égales à celle de l'huile brute. Ce résultat a des conséquences importantes puisqu'il montre que la catalyse des mécanismes primaires de pyrolyse avec du cérium ou des métaux de transition – Mn, Fe, Co, Ni, Cu et Zn – imprégnés dans la biomasse à partir de sels - de nitrate ou d'acétate - ne permet pas de désoxygéner la fraction organique des bio-huiles. En revanche, nous avons montré que les charbons obtenus par pyrolyse de biomasse imprégnée qui contiennent des nanoparticules métalliques constituent potentiellement un catalyseur hétérogène qui agit sur les mécanismes secondaires de pyrolyse. Partant de cette hypothèse, nous avons souhaité évaluer l'activité catalytique des charbons de pyrolyse issus de biomasse imprégnée sur le craquage catalytique des vapeurs de pyrolyse. Ces travaux font l'objet du chapitre 4.

Chapitre 4

**Craquage catalytique des vapeurs de
pyrolyse flash sur catalyseur supporté
sur charbon**

Chapitre 4 Craquage catalytique des vapeurs de pyrolyse flash sur catalyseur supporté sur charbon

Le craquage catalytique est mis en œuvre pour catalyser les mécanismes secondaires de pyrolyse en présence d'un catalyseur hétérogène. Dans le chapitre précédent, les analyses effectuées sur les charbons obtenus par pyrolyse de biomasse imprégnée en lit fixe ont permis de mettre en évidence la présence de nanoparticules cristallines finement dispersées sur le support carboné. En outre, nous avons montré que les charbons produits par pyrolyse de biomasse imprégnée catalysent la conversion des vapeurs de pyrolyse et plus particulièrement que ceux-ci favorisent la déshydratation et la décarboxylation. Bien que les charbons de pyrolyse aient déjà été utilisés en tant que support catalytique [116], les charbons actifs sont plus couramment employés en raison de leur surface spécifique très importante qui permet notamment une meilleure accessibilité des sites catalytiques.

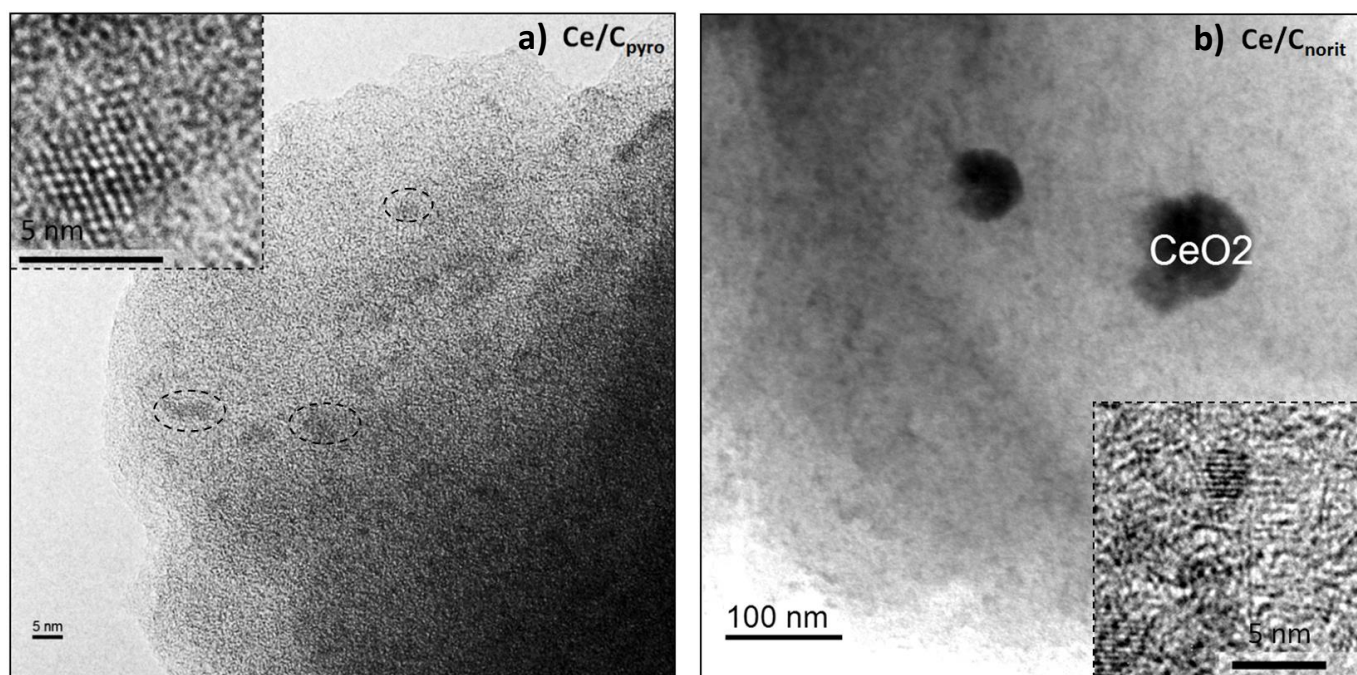
L'objectif de ce chapitre est d'évaluer l'activité de catalyseurs supportés sur charbon pour désoxygéner les vapeurs de pyrolyse flash par craquage catalytique. Dans le but de sélectionner un catalyseur hétérogène performant pour craquer les vapeurs de pyrolyse, les catalyseurs supportés sur charbon de pyrolyse et sur charbon actif ont, dans un premier temps, été testés sur des molécules modèles.

Afin de favoriser la désoxygénation des vapeurs, nous nous sommes focalisés sur la conversion de l'acide acétique, une espèce fortement oxygénée, qui est présente en quantités importantes dans les bio-huiles. D'autre part, les catalyseurs ont été testés pour convertir le guaïacol qui permet de simuler les réactions de craquage des monomères aromatiques issus de la dépolymérisation de la lignine. Parmi les métaux étudiés au chapitre 3, le cérium, le manganèse et le fer semblent les plus adaptés pour convertir ces deux molécules. En effet, plusieurs auteurs ont montré que les oxydes CeO_2 , Fe_2O_3 et Mn_2O_3 sont très actifs pour catalyser la condensation cétonique qui permet notamment de convertir l'acide acétique en acétone par décarboxylation et déshydratation [132, 133, 177, 204-207]. De plus, une autre étude montre que le fer a été utilisé avec succès pour convertir les vapeurs de pyrolyse et augmenter les rendements en phénols [105]. Partant de ce constat, nous avons choisi d'utiliser les charbons, produits sur le réacteur à lit fixe, qui contiennent des nanoparticules d'oxydes de fer, de cérium et de manganèse. Ces catalyseurs sont notés C_{pyro} , $\text{Ce}/\text{C}_{\text{pyro}}$, $\text{Fe}/\text{C}_{\text{pyro}}$, $\text{Mn}/\text{C}_{\text{pyro}}$. Pour comparer aux charbons de pyrolyse, nous avons utilisé un charbon actif commercial, produit à partir de biomasse, qui a ensuite été dopé avec du fer, du cérium et du manganèse (ceux-ci sont notés C_{norit} , $\text{Ce}/\text{C}_{\text{norit}}$, $\text{Fe}/\text{C}_{\text{norit}}$ et $\text{Mn}/\text{C}_{\text{norit}}$). Après avoir effectué la phase de sélection sur les molécules modèles, le catalyseur le plus efficace a été utilisé dans un lit fixe catalytique couplé au réacteur à lit fluidisé présenté au chapitre précédent.

I. Caractérisation des catalyseurs

Les catalyseurs $\text{Ce/C}_{\text{pyro}}$, $\text{Fe/C}_{\text{pyro}}$ et $\text{Mn/C}_{\text{pyro}}$ ont été obtenus par pyrolyse de biomasse imprégnée - à 0,5mmol de métal par gramme de biomasse - dans un réacteur en lit fixe à 500°C avec des rendements en charbon de l'ordre de 30%. Etant donné que les métaux restent piégés dans le charbon au cours de la pyrolyse, ces catalyseurs contiennent environ 1,7mmol métal/g de charbon. Les charbons actifs Norit - $\text{Ce/C}_{\text{norit}}$, $\text{Fe/C}_{\text{norit}}$ et $\text{Mn/C}_{\text{norit}}$ - ont été imprégnés avec des quantités de métal équivalentes puis traités thermiquement à partir du protocole décrit dans le chapitre 2.

La surface spécifique et la texture poreuse du support catalytique mais aussi la dispersion, la taille et le degré d'oxydation des sites catalytiques sont les principaux paramètres qui permettent de caractériser un catalyseur. Les photos HRTEM des échantillons $\text{Ce/C}_{\text{pyro}}$, $\text{Fe/C}_{\text{pyro}}$, $\text{Mn/C}_{\text{pyro}}$, $\text{Ce/C}_{\text{norit}}$, $\text{Fe/C}_{\text{norit}}$ et $\text{Mn/C}_{\text{norit}}$ sont présentées sur la figure 60. Elles révèlent la présence de cristallites de quelques nanomètres à la surface de tous ces charbons. Les cristallites sont relativement bien répartis sur le support, cependant, des agrégats de quelques dizaines de nanomètres peuvent être observés localement en particulier sur le support Norit. La présence de tels agrégats n'est pas souhaitable car cela implique que le nombre de sites catalytiques accessibles sur le support catalytique diminue, réduisant ainsi l'activité du catalyseur. Comme le souligne Richardson, contrairement au charbon, la biomasse possède de nombreux groupements fonctionnels oxygénés qui peuvent favoriser l'adsorption des espèces métalliques - sous forme ionique - au cours de l'imprégnation [27]. Il semble donc que les fonctions de surface du support à imprégner jouent un rôle prépondérant sur la répartition des sites catalytiques.



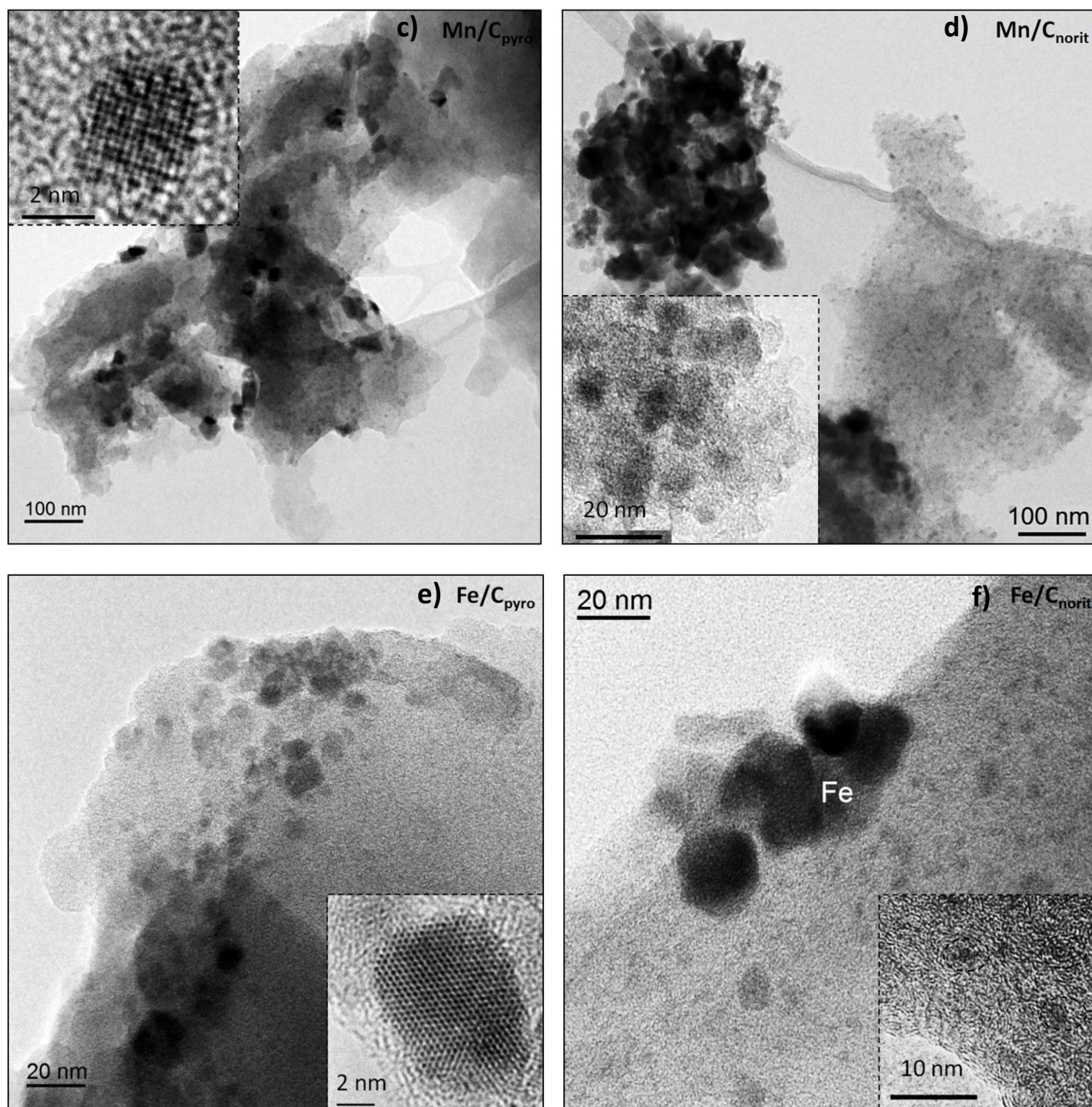


Figure 60 Photographies HRTEM des catalyseurs a : $\text{Ce/C}_{\text{pyro}}$, b : $\text{Ce/C}_{\text{norit}}$, c : $\text{Mn/C}_{\text{pyro}}$, d : $\text{Mn/C}_{\text{norit}}$, e : $\text{Fe/C}_{\text{pyro}}$ et f : $\text{Fe/C}_{\text{norit}}$ révélant la présence de sites catalytiques nanométriques cristallins

Les catalyseurs ont été analysés par DRX afin de déterminer la taille moyenne et le degré d'oxydation des cristallites (figure 61). Pour les catalyseurs contenant du fer et du manganèse, le pas de rotation de l'angle 2θ a été réduit afin de limiter le phénomène de fluorescence, propre à ces métaux.

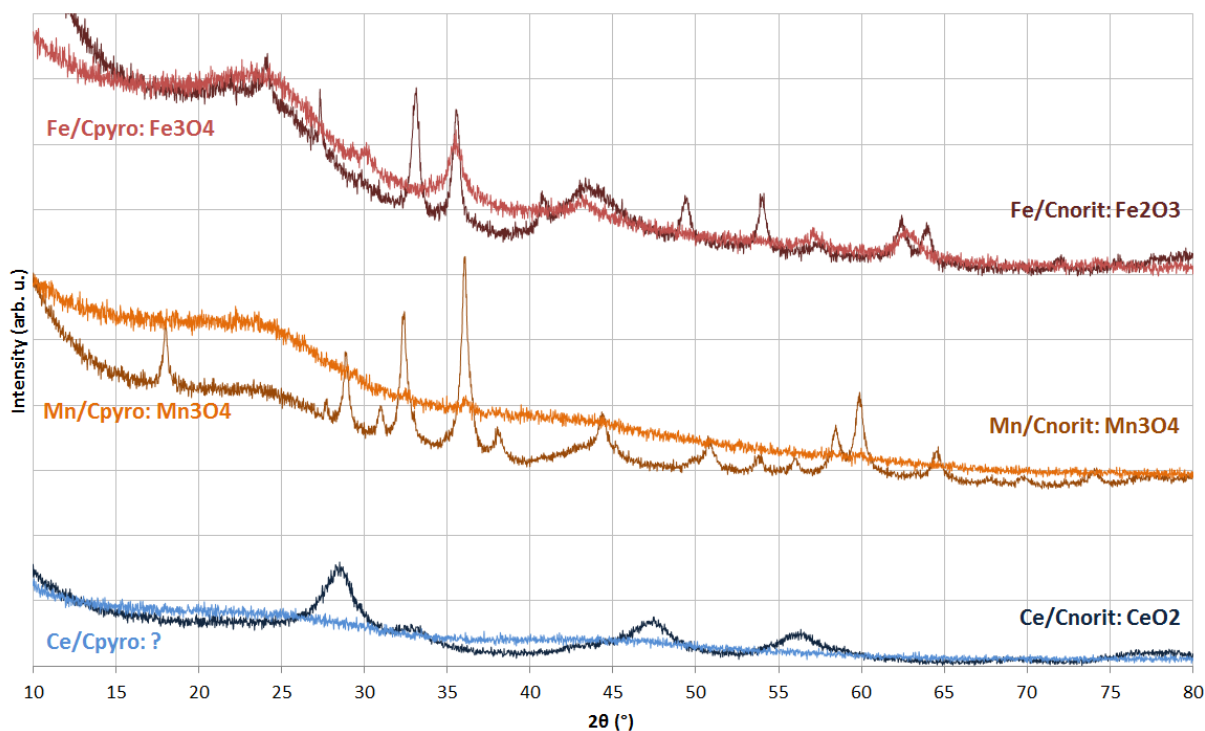


Figure 61 Diffractogrammes de rayons X des catalyseurs supportés sur charbon. En rouge : Fe, en orange : Mn, en bleu : Ce. Trait foncé : supporté sur charbon actif Norit, trait clair : supporté sur charbon de pyrolyse

Sur ces diffractogrammes, le large pic centré autour de l'angle $23,5^\circ$ est un halo de diffusion classiquement observé pour le carbone amorphe [198]. Les diffractogrammes des catalyseurs $\text{Ce/C}_{\text{norit}}$, $\text{Mn/C}_{\text{norit}}$, $\text{Fe/C}_{\text{norit}}$, $\text{Mn/C}_{\text{pyro}}$ et $\text{Fe/C}_{\text{pyro}}$ confirment la présence de nanoparticules cristallines dans ces charbons. Cependant, aucun signal de diffraction n'a été détecté pour le catalyseur $\text{Ce/C}_{\text{pyro}}$, malgré la présence de cristallites de quelques nanomètres observables au microscope HRTEM. L'absence de signal peut s'expliquer par la très petite taille de ces cristallites. Les pics de diffraction du $\text{Ce/C}_{\text{norit}}$ montrent que ce catalyseur contient des cristallites de cérine (CeO_2) possédant une structure cubique à faces centrées.

Les diffractogrammes du $\text{Mn/C}_{\text{norit}}$ et du $\text{Mn/C}_{\text{pyro}}$ révèlent que les nanoparticules sont cristallisées sous forme de hausmannite (Mn_3O_4) lacunaire. Cette structure cristalline tétragonale est constituée de manganèse divalent (Mn^{2+}) et trivalent (Mn^{3+}). Les pics de diffraction du $\text{Mn/C}_{\text{pyro}}$ sont de faible intensité, ce qui montre que ce catalyseur contient des cristallites plus petits que ceux du $\text{Mn/C}_{\text{norit}}$.

Les catalyseurs $\text{Fe/C}_{\text{norit}}$ et $\text{Fe/C}_{\text{pyro}}$ contiennent respectivement des cristallites d'hématite ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$) et de magnétite (Fe_3O_4) lacunaire. Cependant, d'après Richardson, le charbon obtenu par pyrolyse de biomasse imprégnée avec du $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ contient des cristallites d'hématite ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$) et non de la magnétite (Fe_3O_4). Cette différence s'explique probablement par le fait que le Fe_3O_4 est fortement instable et tend à s'oxyder instantanément au contact de l'oxygène lorsqu'il est sous forme de poudre nanométrique [197]. Le caractère pyrophorique des charbons contenant du fer a été observé

expérimentalement lors de nos essais. En effet, ces charbons s'auto-enflammaient au contact de l'air lorsqu'ils étaient retirés du réacteur de pyrolyse⁴².

La taille des cristallites des oxydes a été estimée à partir de la formule de Scherrer (équation 21). Les valeurs calculées sont reportées dans le tableau 15.

$$t_c = \frac{K_S \lambda}{\beta \cos(\frac{2\theta}{2})}$$

Équation 21 Calcul de la taille de cristallites (t_c) à partir de la formule de Scherrer

Avec t_c la taille des cristallites, K_S la constante de Scherrer ($K_S=1$), λ la longueur d'onde monochromatique $K\alpha_1$ du cuivre, β la largeur intégrale de la raie et 2θ l'angle de Bragg au sommet de la raie. La taille des cristallites calculée à partir de la formule de Scherrer est cohérente avec les observations HRTEM.

Afin de déterminer le degré d'oxydation du catalyseur Ce/C_{pyro}, nous avons étudié les photos HRTEM (figure 60). Les oxydes de cérium peuvent être sous les formes de CeO₂ (structure cubique) ou de Ce₂O₃ (structure hexagonale). Dans les deux cas, la résolution du microscope (résolution_{HRTEM} = 0,19 nm) est inférieure à la taille de la maille élémentaire du cristallite ce qui rend possible un traitement de l'image à l'aide d'un logiciel. Le traitement logiciel suggère une structure cubique qui confirme la présence de cristallites de CeO₂ sur le catalyseur Ce/C_{pyro}. La structure cubique à faces centrées de la cérine est représentée sur la figure 62.

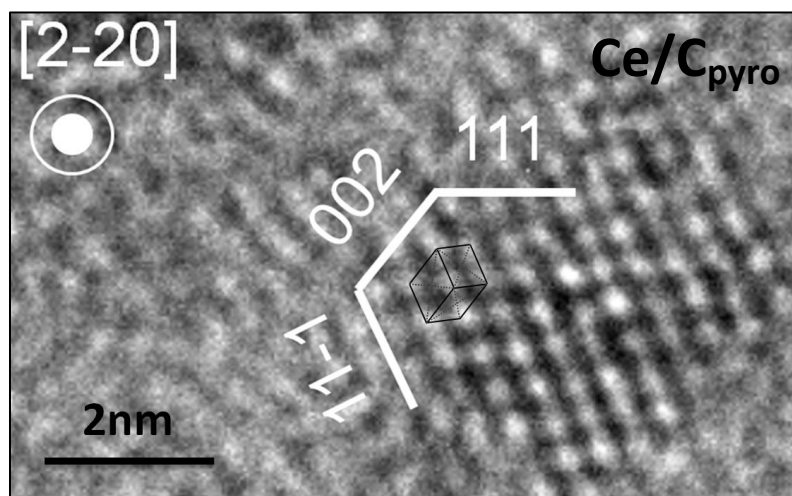


Figure 62 Représentation de la maille élémentaire cubique à faces centrées d'une nanoparticule de CeO₂ à la surface du catalyseur Ce/C_{pyro}. Les atomes de cérium sont placés aux coins du cube et au centre de chaque face (trait en pointillés gris)

La surface spécifique et la texture poreuse sont des caractéristiques très importantes des catalyseurs puisqu'elles révèlent l'accessibilité des sites catalytiques. Pour des raisons pratiques, seuls les échantillons C_{norit}, C_{pyro}, Ce/C_{norit} et Ce/C_{pyro} ont été analysés au niveau microstructural. Le volume poreux et la surface spécifique de ces catalyseurs ont été déterminés à partir des isothermes

⁴² Un dispositif permettant de maintenir les charbons pyrophoriques sous une atmosphère appauvrie en oxygène dès la sortie du réacteur a été mis au point.

d'adsorption/désorption de N_2 . Ces isothermes, présentées sur la figure 63, révèlent que le support charbon de pyrolyse est faiblement poreux et possède un volume poreux de $0,02\text{cm}^3/\text{g}$. A l'inverse les catalyseurs supportés sur Norit présentent une porosité élevée puisque le volume poreux atteint $0,70\text{cm}^3/\text{g}$ pour le charbon C_{norit} et de $0,59\text{cm}^3/\text{g}$ pour le charbon $\text{Ce}/C_{\text{norit}}$. Le phénomène d'hystérésis détecté sur les courbes de physisorption $\text{Ce}/C_{\text{norit}}$ et C_{norit} atteste de la présence de quelques mésopores ($2 \leq \phi \leq 50\text{nm}$). Cependant, sa faible amplitude montre que ces charbons sont principalement microporeux ($\phi < 2\text{nm}$). La proportion de micropores des charbons $\text{Ce}/C_{\text{norit}}$ et C_{norit} - calculée à partir de ces isothermes selon la méthode t-plot - est supérieure à 85%. Ce résultat est cohérent avec les analyses effectuées par Racyte *et al.* [208] qui ont mesuré une proportion de micropores supérieure à 70% sur le charbon C_{norit} . Les micropores du charbon actif Norit correspondent aux espaces entre les feuillets de carbone. Ces micropores sont observables au microscope HRTEM (figure 60) et peuvent être assimilés à des micropores en fentes [80]. La taille moyenne des micropores - estimée à partir du rayon hydraulique r_H obtenu par la méthode MP de Brunauer (Modelless-Pore shape method) avec un facteur de forme de 1 - est de $0,8\text{nm}$.

Les surfaces spécifiques ont été calculées par la méthode BET. Elles sont respectivement de $1228\text{m}^2/\text{g}$, $1455\text{m}^2/\text{g}$ et $28\text{m}^2/\text{g}$ pour les catalyseurs $\text{Ce}/C_{\text{norit}}$, C_{norit} ⁴³ et C_{pyro} . La surface spécifique accessible du catalyseur $\text{Ce}/C_{\text{pyro}}$ est inférieure à la limite de détection de l'appareillage qui est de quelques m^2/g .

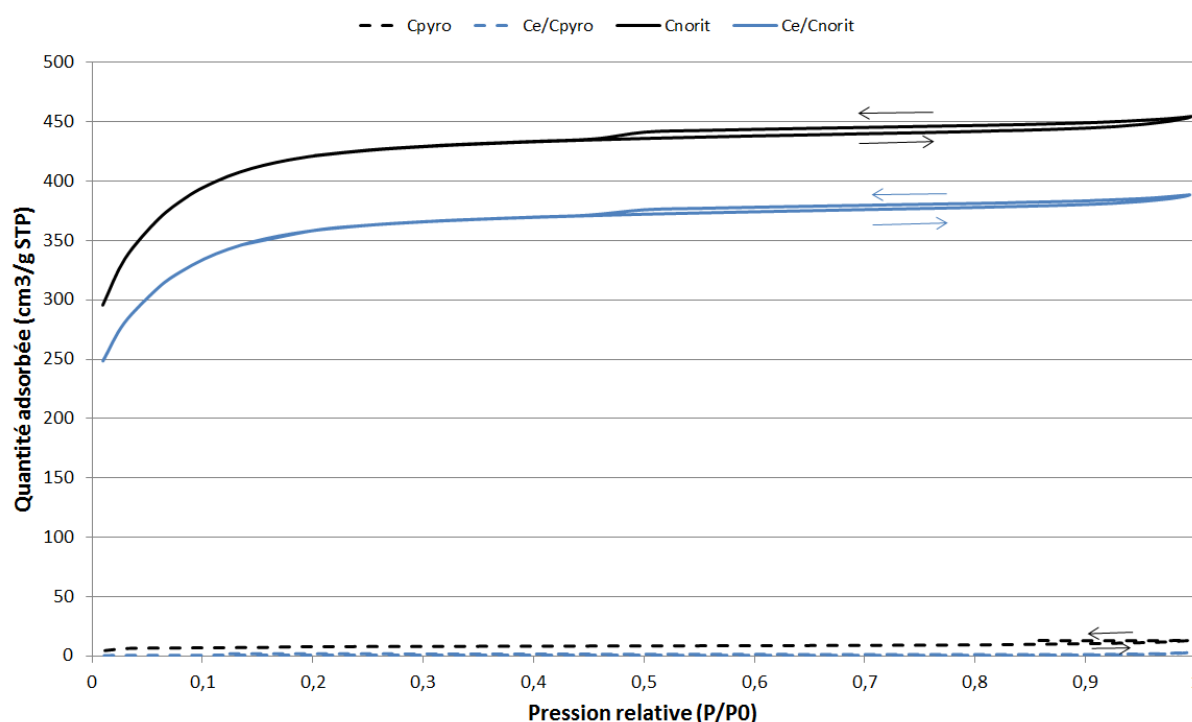


Figure 63 Isothermes d'adsorption/désorption de N_2 pour les catalyseurs C_{pyro} , $\text{Ce}/C_{\text{pyro}}$, C_{norit} et $\text{Ce}/C_{\text{norit}}$. Les hystérésis observables entre 0,4 et 1 révèlent la présence de quelques mésopores

Les caractéristiques structurales ainsi que les analyses élémentaires des catalyseurs sont comparées dans le tableau 15.

⁴³ La surface spécifique donnée par le constructeur est de $1370\text{m}^2/\text{g}$

Notation	Teneur en métal (mmol/g)	Teneur en métal ⁴⁴ (%massique)	Nature des sites catalytiques ⁴⁵	Taille moyenne des cristallites ⁴⁶ (nm)	Surface spécifique (m ² /g)
Ce/C _{norit}	1,0	14,6%	CeO ₂	3	1228
Ce/C _{pyro}	1,6	21,8%	CeO ₂	[2-5]	<10
Mn/C _{norit}	2,5	14,0%	Mn ₃ O ₄	17	≈1250
Mn/C _{pyro}	2,2	12,2%	Mn ₃ O ₄	11	≈10
Fe/C _{norit}	1,1	6,3%	Fe ₂ O ₃	17	≈1250
Fe/C _{pyro}	1,4	8,1%	Fe ₃ O ₄	8	≈10
C _{norit}	-	-	-	-	1455
C _{pyro}	-	-	-	-	28

Tableau 15 Principales caractéristiques des catalyseurs supportés sur charbon actif Norit et sur charbon de pyrolyse. Dans le cas des catalyseurs Mn/C_{pyro}, Fe/C_{pyro}, Mn/C_{norit} et Fe/C_{norit} les valeurs de surface spécifique sont estimées en extrapolant les valeurs obtenues à partir des catalyseurs Ce/C_{norit} et Ce/C_{pyro}

Par la suite, nous ferons l'hypothèse que la surface spécifique des catalyseurs supportés sur charbon de pyrolyse - Mn/C_{pyro} et Fe/C_{pyro} - et sur charbon Norit - Mn/C_{norit} et Fe/C_{norit} - est du même ordre de grandeur que celle des catalyseurs Ce/C_{pyro} et Ce/C_{norit} respectivement.

En conclusion, les analyses effectuées confirment la présence de sites catalytiques cristallins nanométriques dans les catalyseurs supportés sur charbon de pyrolyse et sur charbon actif Norit. Dans le cas des charbons de pyrolyse, les cristallites sont plus petits et mieux répartis à l'intérieur du charbon. Cependant, ce support catalytique possède une surface spécifique et une porosité bien plus faibles que celles du support Norit. Ces observations sont particulièrement importantes puisqu'elles suggèrent que les sites catalytiques sont plus accessibles dans le support carboné Norit que dans le charbon de pyrolyse mais il semble qu'en revanche, les sites catalytiques sont mieux répartis sur ce dernier. Or, la répartition et la taille des sites catalytiques est un paramètre tout aussi important que l'accessibilité des sites catalytiques. Ceci signifie qu'il n'est pas possible de savoir *a priori*, lequel de ces deux supports est le plus adapté pour le craquage catalytique.

Etant donné que la compréhension des mécanismes secondaires de craquage catalytique est très complexe, ces catalyseurs ont été testés sur des molécules modèles avant d'être employés pour convertir directement des vapeurs de pyrolyse. Par conséquent, la partie suivante est consacrée : i) la comparaison de l'activité catalytique des charbons actifs Norit et des charbons de pyrolyse dopés avec du cérium, du manganèse ou du fer ii) à la sélection du catalyseur le plus efficace pour convertir des vapeurs de pyrolyse.

⁴⁴ Les teneurs en métal des échantillons C_{pyro} ont été obtenues par ICP-MS alors que celles des échantillons C_{norit} ont été déterminées à partir d'un taux de cendres, en effectuant une correction sur le degré d'oxydation des cendres. Cette 2^{ème} méthode entraîne une erreur relative - déterminée expérimentalement - de +/-15% par rapport aux mesures ICP-MS.

⁴⁵ Références des fiches cristallographiques des catalyseurs : PDF 00-043-1002 (Ce/C_{norit} et Ce/C_{pyro}), PDF 04-007-9641 (Mn/C_{norit} et Mn/C_{pyro}), PDF 04-006-6579 (Fe/C_{norit}) et PDF 04-009-2284 (Fe/C_{pyro})

⁴⁶ Evaluée par la méthode de Scherrer pour les échantillons Ce/C_{norit}, Mn/C_{norit}, Mn/C_{pyro}, Fe/C_{norit} et Fe/C_{pyro} et confirmé par HRTEM. Pour l'échantillon Ce/C_{pyro} la taille des cristallites et la structure cristalline du catalyseur Ce/C_{pyro} a été déterminée par microscopie électronique HRTEM car le signal obtenu en DRX n'était pas exploitable (trop de bruit de fond).

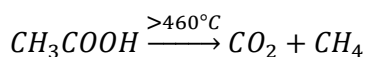
II. Conversion catalytique de molécules modèles

L'efficacité des catalyseurs supportés sur charbon de pyrolyse et sur charbon actif a été étudiée à l'IRCELyon sur deux bancs de test dédiés à la conversion de deux molécules modèles sous atmosphère inerte. Les deux molécules modèles retenues pour effectuer ces essais catalytiques sont l'acide acétique et le guaiacol. Ce choix est justifié par le fait que l'acide acétique est l'une des molécules principales présente dans les bio-huiles. D'autre part, le guaiacol est représentatif des espèces possédant un cycle aromatique substitué avec des groupements méthoxy, c'est-à-dire, des produits de la dépolymérisation de la lignine.

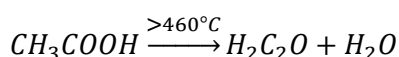
1. Conversion de l'acide acétique

L'acidité des bio-huiles est due à la présence d'acides carboxyliques, principalement d'acide acétique et d'acide formique [59] qui représentent respectivement 6% et 1% des bio-huiles. De plus, ces deux molécules sont fortement oxygénées ($O/C_{\text{acide acétique}} = 1$ et $O/C_{\text{acide formique}} = 2$) ce qui réduit la densité énergétique des bio-huiles.

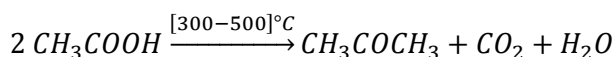
L'acide acétique est un composé thermiquement stable, qui provient principalement de la fragmentation des groupements acétyles de l'hémicellulose [31]. Selon Blake *et al.* [135], l'acide acétique se dégrade, à partir de 460°C, pour former de l'eau et de la cétène ou du CO₂ et du CH₄ (équations 22 et 23) qui sont - à l'exception de l'eau - des produits gazeux à température ambiante. En présence de catalyseurs, l'acide acétique peut être converti en acétone par condensation cétonique (équation 24) à des températures bien plus faibles (dès 300°C) [134, 177]. L'avantage de cette réaction est qu'elle permet de conserver la majeure partie du carbone dans l'huile de pyrolyse – sous forme liquide - tout en réduisant son acidité.



Équation 22 Production de CO₂ et de CH₄ par craquage thermique de l'acide acétique



Équation 23 Production de cétène et d'eau par craquage thermique de l'acide acétique



Équation 24 Condensation cétonique de l'acide acétique en présence de catalyseurs

Les catalyseurs Ce/C_{pyro}, Mn/C_{pyro}, Fe/C_{pyro}, C_{pyro}, Ce/C_{norit}, Mn/C_{norit}, Fe/C_{norit} et C_{norit} ont été testés pour convertir l'acide acétique par condensation cétonique (équation 24). Le dispositif expérimental, décrit au chapitre 2, est composé d'un saturateur dans lequel circule du gaz vecteur afin d'entraîner une pression partielle connue d'acide acétique vers le réacteur catalytique. La conversion a lieu en lit fixe, sous atmosphère inerte à 450°C⁴⁷. Le débit d'acide acétique est de 1,9 μmol/s et la masse de catalyseur est de 50mg, ce qui correspond à un WHSV⁴⁸ de 8,1h⁻¹. Afin d'éviter que la conversion ne

⁴⁷ Pour les catalyseurs les plus efficaces, nous avons fait varier la température entre 350°C et 450°C

⁴⁸ Le WHSV (Weight Hourly Space Velocity ou Vitesse Spatiale Horaire Massique) est défini comme le rapport entre le débit massique de réactifs à traiter sur la masse du lit de catalyseurs. Il est exprimé en h⁻¹.

soit limitée par la diffusion, les catalyseurs ont été préalablement broyés finement ($\approx 100\mu\text{m}$). Les vapeurs produites sont analysées en ligne par chromatographie gazeuse. Le chromatographe est réglé pour effectuer une mesure toutes les 45 minutes. Dans un premier temps, le réacteur catalytique est court-circuité et les vapeurs d'acide acétique sont envoyées directement dans le chromatographe. Lorsque le débit d'acide acétique est stable – c'est-à-dire lorsque la variation de l'aire du pic d'acide acétique mesuré en GC est négligeable – les vapeurs sont envoyées vers le réacteur catalytique de telle sorte que la première mesure du chromatographe soit effectuée après 5 minutes de conversion. Le taux de conversion (noté $C_{AA}(t)$) est calculé selon l'équation 25 à partir de l'aire d'acide acétique mesurée à un instant t (notée $A_{AA}(t)$) et de l'aire mesurée lorsque le réacteur catalytique est court-circuité⁴⁹ (noté $A_{AA,ref}$).

$$C_{AA}(t) = 1 - \frac{A_{AA}(t)}{A_{AA,ref}}$$

Équation 25 Calcul du taux de conversion de l'acide acétique

L'évolution des taux de conversion de l'acide acétique pour chaque catalyseur est représentée sur la figure 64. Le taux de conversion mesuré sans catalyseur (essai « blanc ») est donné dans l'annexe I.

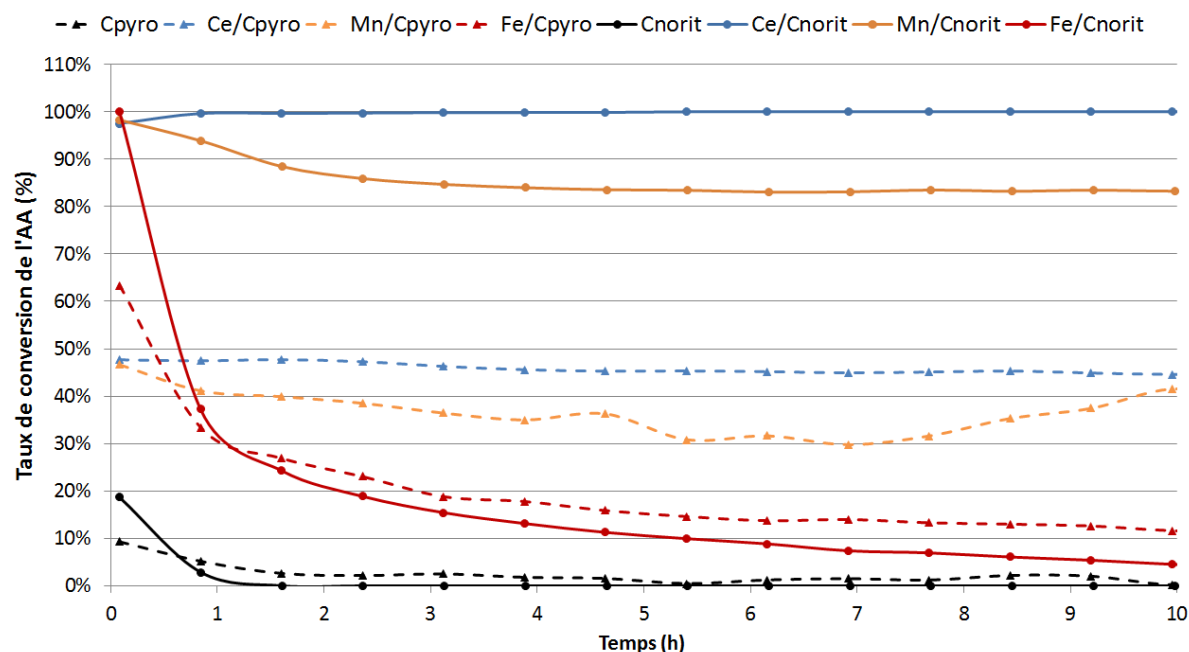


Figure 64 Evolution du taux de conversion de l'acide acétique (AA) à 450°C en présence des catalyseurs C_{pyro}, Ce/C_{pyro}, Fe/C_{pyro}, Mn/C_{pyro}, C_{norit}, Ce/C_{norit}, Fe/C_{norit} et Mn/C_{norit} (WHSV = 8,1h⁻¹)

Les courbes présentées sur la figure 64 indiquent que les supports C_{norit} et C_{pyro} sont catalytiquement inertes mais qu'à l'inverse, les catalyseurs dopés avec des métaux catalysent la conversion de l'acide acétique. Plus particulièrement, les catalyseurs Ce/C_{norit} et Mn/C_{norit} sont très efficaces pour convertir l'acide acétique et affichent des taux de conversion moyens respectivement de 100% et de 85% pendant les dix premières heures. De plus, il apparaît que ces catalyseurs sont très peu sujets à la désactivation. En effet, après 64h, le taux de conversion du catalyseur Mn/C_{norit} est encore de 75%

⁴⁹ Sous réserve que le débit d'acide acétique soit stable.

(voir annexe J). Malgré la présence de sites catalytiques nanométriques très bien dispersés, les catalyseurs $\text{Ce/C}_{\text{pyro}}$ et $\text{Mn/C}_{\text{pyro}}$ sont nettement moins efficaces et convertissent respectivement 45% et 35% de l'acide acétique. Ces résultats montrent que les sites catalytiques nanométriques - observés au microscope - sont peu accessibles ce qui limite fortement l'activité de ces catalyseurs. Néanmoins, ces résultats révèlent que les phases actives CeO_2 et Mn_3O_4 sont stables quel que soit le support malgré quelques variations du taux de conversion du catalyseur $\text{Mn/C}_{\text{pyro}}$ probablement dues à un débit d'acide acétique irrégulier.

Dans les cas catalyseurs à base de fer - $\text{Fe/C}_{\text{norit}}$ et $\text{Fe/C}_{\text{pyro}}$ - les taux de conversion initiaux sont respectivement de 100% et 65%. Cependant, ces taux de conversion chutent rapidement pour atteindre environ 35% (dans les deux cas) au bout de 50 minutes et moins de 20% après environ 2h30 de conversion. Ce résultat prouve que les phases actives Fe_2O_3 et Fe_3O_4 sont moins adaptées que la cérine (CeO_2) et la hausmannite (Mn_3O_4) pour catalyser cette réaction.

A titre comparatif, nous présentons en annexe I les taux de conversion de l'acide acétique en présence des zéolithes HMFI, HY et H β . Ces résultats⁵⁰ mettent en avant que les zéolithes HMFI sont plus efficaces que la faujasite (HY) et que la zéolithe b β (H β). Néanmoins, le taux de conversion des zéolithes MFI, initialement de 90%, chute à moins de 40% après 10 heures de conversion. Ceci suggère que les zéolithes, qui possèdent des sites catalytiques acides, sont moins stables dans le temps que les catalyseurs à base de cérine et de hausmannite supportés sur charbon.

Etant donné que les taux de conversion en présence des catalyseurs $\text{Ce/C}_{\text{norit}}$ et $\text{Mn/C}_{\text{norit}}$ sont très importants, nous avons souhaité étudier l'influence de la température en effectuant des paliers d'au moins 3 heures à 350°C, à 400°C et à 450°C (voir annexe J). Les taux de conversion étant très stables pour chaque palier de température, nous avons représenté sur la figure 65, les valeurs moyennées des taux de conversion à 350°C, 400°C et 450°C en présence des catalyseurs $\text{Ce/C}_{\text{norit}}$ et $\text{Mn/C}_{\text{norit}}$.

⁵⁰ Ces résultats proviennent des travaux en cours de A. Margeriat (IRCELyon). Ils ont été obtenus sur le même réacteur et dans les mêmes conditions.

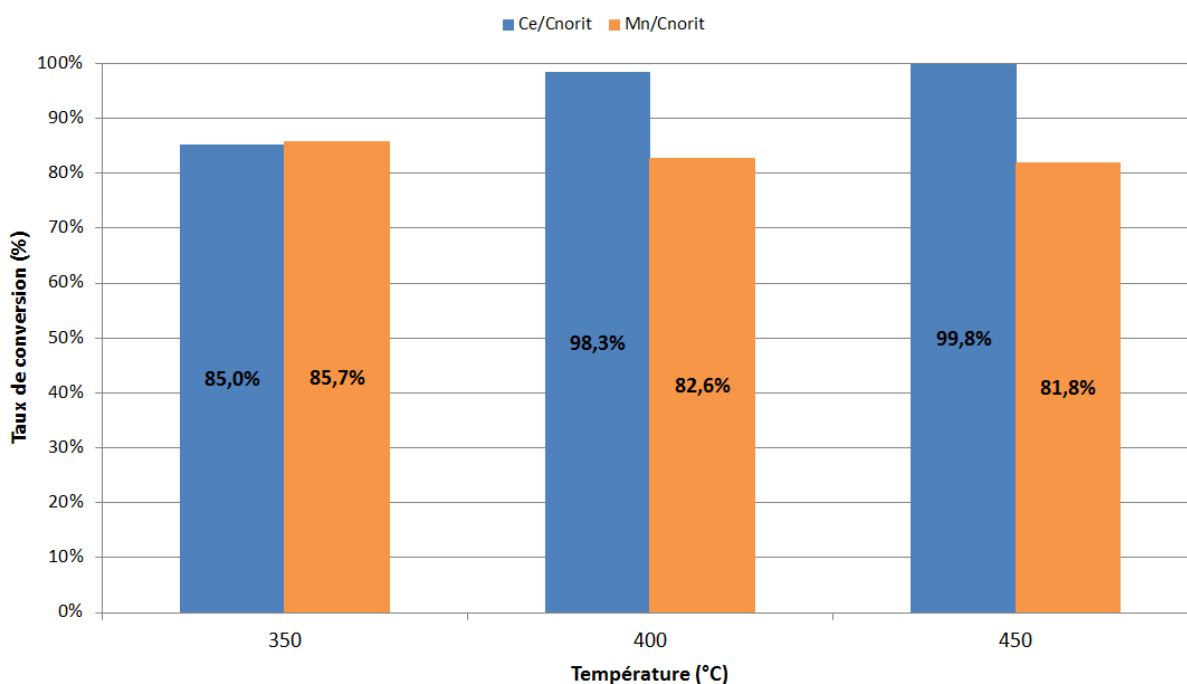


Figure 65 Influence de la température sur le taux de conversion de l'acide acétique, réaction catalysée par Ce/C_{norit} et Mn/C_{norit}. WHSV = 8,1h⁻¹

Ces résultats montrent que la température a peu d'influence sur le taux de conversion du catalyseur Mn/C_{norit} qui convertit plus de 82% de l'acide acétique dès 350°C. En revanche, le catalyseur Ce/C_{norit} permet de convertir plus de 98% de l'acide acétique dès 400°C alors que le taux de conversion est de 85% à 350°C. Ces résultats sont en accord avec Glinski *et al.* qui rapportent des rendements en acétone supérieurs à 90% dès 350°C en utilisant des catalyseurs contenant 20% d'oxydes de cérium et de manganèse supportés sur de l'alumine, de la silice ou de l'oxyde de titane [133].

Connaissant la surface spécifique du catalyseur Ce/C_{norit}, nous avons souhaité mesurer celle-ci à la fin de l'essai catalytique afin d'évaluer la vitesse de dégradation de ce catalyseur. La surface spécifique, qui est initialement de 1228m²/g, est réduite à 976m²/g après 20h de conversion soit un abattement de seulement 20%. Ce résultat confirme l'excellente résistance à la désactivation de ce catalyseur.

La suite de ce paragraphe est consacrée à l'analyse des produits de conversion de l'acide acétique en présence des catalyseurs à base de cérium, de fer et de manganèse. Rappelons que les produits sont analysés en ligne par chromatographie en phase gazeuse. Cependant, afin de détecter la présence de molécules minoritaires, les produits ont été condensés à l'aide d'un piège froid en sortie du réacteur catalytique et injectés en GCxGC-MS pour analyse.

D'après les chromatogrammes obtenus en ligne, l'acétone est la seule espèce détectée⁵¹ en présence des catalyseurs Ce/C_{norit}, Ce/C_{pyro}, Mn/C_{norit}, Mn/C_{pyro}, Fe/C_{norit}, Fe/C_{pyro} (non représentés). L'absence de méthane et de cétène révèle que les réactions de craquage thermique (équations 22 et 23) n'ont

⁵¹ La production d'acétone va de pair avec la production d'eau et de CO₂, néanmoins ces deux espèces ne sont pas détectées en chromatographie gazeuse couplée avec un détecteur FID.

pas lieu et qu'à l'inverse, seule la réaction de condensation cétonique (équation 24) est favorisée en présence de ces catalyseurs.

Les condensats obtenus avec le catalyseur Ce/C_{norit} ont été injectés en GCxGC-MS. Le chromatogramme obtenu est présenté sur la figure 66. Comme attendu, les deux pics principaux sont ceux de l'acétone et de l'acide acétique. La présence d'acide acétique dans les condensables – alors que le taux de conversion est proche de 100% avec ce catalyseur – est due à la phase de préparation de l'expérimentation.

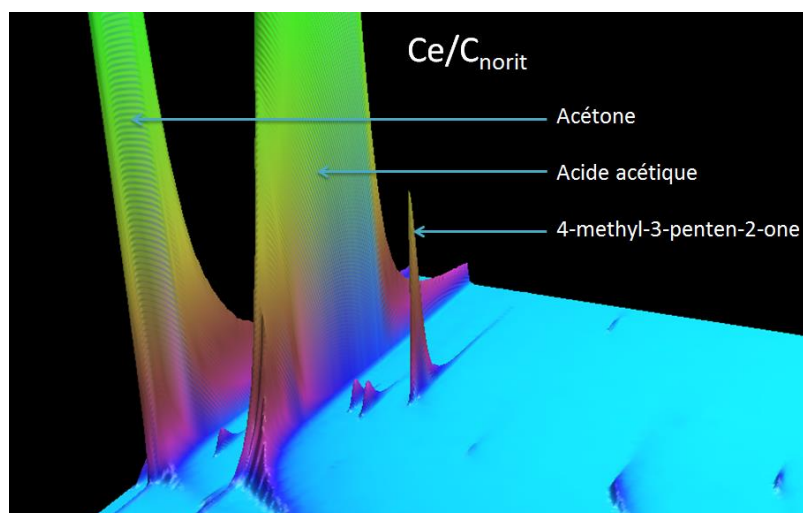
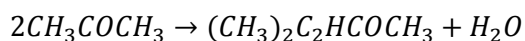


Figure 66 Chromatogramme GCxGC-MS des condensats obtenus par conversion de l'acide acétique sur le catalyseur Ce/C_{norit}

Ce chromatogramme révèle, en outre, la présence de faibles quantités de 4-méthyl-3-penten-2-one⁵² dans les condensables. Selon Crisci *et al.* cette molécule est formée par condensation et déshydratation de deux molécules d'acétone (équation 26) [134]. La formation d'acétone puis de 4-méthyl-3-penten-2-one est intéressante du point de vue de la désoxygénation. En effet, l'acétone et le 4-méthyl-3-penten-2-one possèdent un ratio O/C respectivement de 1/3 et de 1/6 par comparaison au ratio de l'acide acétique qui est de 1. En terme de densité énergétique, les PCI de l'acide acétique, de l'acétone et du 4-méthyl-3-penten-2-one sont respectivement de 15MJ/kg, 30MJ/kg et 35MJ/kg.



Équation 26 Formation de 4-méthyl-3-penten-2-one par condensation et déshydratation de l'acétone

En conclusion, les catalyseurs à base de cérine (CeO₂) et d'hausmannite (Mn₃O₄) sont très actifs et sélectifs pour convertir l'acide acétique par condensation cétonique dès 400°C. Cependant, les catalyseurs supportés sur charbons de pyrolyse sont moins actifs que ceux supportés sur charbons actifs probablement car ils possèdent une surface spécifique très faible qui limite l'accès aux sites catalytiques. Néanmoins, ces catalyseurs sont très stables dans le temps. A l'inverse, les catalyseurs contenant du fer se désactivent très rapidement et ne sont pas efficaces dans le temps pour convertir l'acide acétique. L'acétone produit par condensation cétonique peut ensuite subir une

⁵² La formule semi-développée du 4-méthyl-3-penten-2-one (CAS : 141-79-7) est : (CH₃)₂C₂HCOCH₃

réaction secondaire de condensation au cours de laquelle il est partiellement converti en 4-méthyl-3-penten-2-one.

2. Conversion du guaiacol

Le guaiacol seul est présent en quantités relativement restreintes dans les bio-huiles ($\approx 0,5\%$). Cependant, il est utilisé par de nombreux auteurs comme molécule modèle pour étudier la conversion de monomères issus de la dépolymérisation de la lignine [96, 209, 210]. En effet, cette molécule est constituée d'un noyau phénolique et d'une fonction méthoxy qui sont les fonctions chimiques de base des produits de la dépolymérisation de la lignine. L'étude du craquage catalytique du guaiacol permet de mieux comprendre les mécanismes de formation des dérivés phénoliques qui sont des précurseurs des hydrocarbures aromatiques.

Les catalyseurs supportés sur charbon de pyrolyse - $\text{Ce}/\text{C}_{\text{pyro}}$, $\text{Fe}/\text{C}_{\text{pyro}}$, $\text{Mn}/\text{C}_{\text{pyro}}$ et C_{pyro} - et sur charbon actif ont été testés en lit fixe - $\text{Ce}/\text{C}_{\text{norit}}$, $\text{Fe}/\text{C}_{\text{norit}}$, $\text{Mn}/\text{C}_{\text{norit}}$ et C_{norit} - pour convertir le guaiacol à 400°C^{53} . Le dispositif expérimental est similaire à celui de l'acide acétique et est détaillé au chapitre 2. Il est couramment admis que la conversion du guaiacol est plus « difficile » que la conversion de l'acide acétique, notamment parce que le guaiacol a tendance à polymériser et, en présence d'un catalyseur acide, à former du coke [64, 210]. Nous avons donc, par rapport aux essais menés avec l'acide acétique, diminué le débit de guaiacol à $0,11\mu\text{mol.s}^{-1}$ et augmenté la masse de catalyseur à 150mg, ce qui correspond à un WHSV de $0,3\text{h}^{-1}$. Afin d'éviter que la conversion ne soit limitée par la diffusion, le catalyseur a été broyé finement ($\approx 100\mu\text{m}$). Comme dans le cas de l'acide, le taux de conversion du guaiacol est calculé à partir de l'aire du pic mesuré par l'intermédiaire du chromatographe placé en ligne. Les évolutions du taux de conversion du guaiacol pour chaque catalyseur sont représentées sur la figure 67.

⁵³ Le choix de cette température correspond aux températures habituellement utilisées pour craquer les vapeurs de pyrolyse.

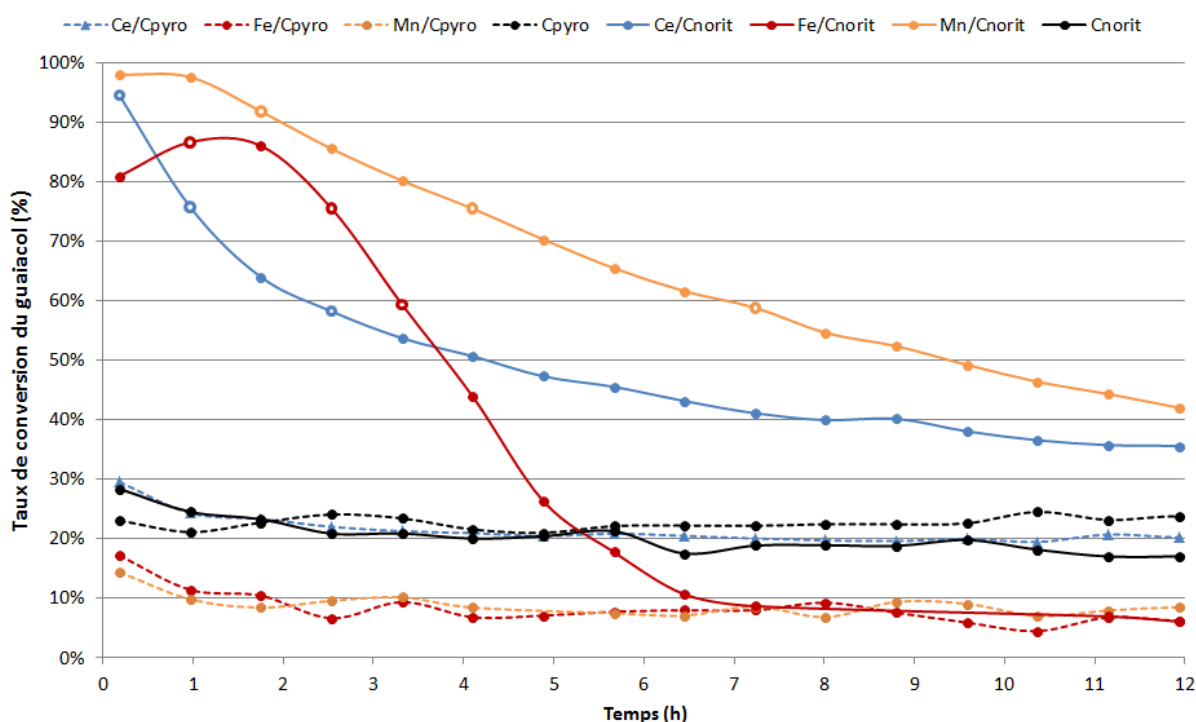


Figure 67 Evolution du taux de conversion du guaïacol à 400°C en présence des catalyseurs C_{pyro} , Ce/C_{pyro} , Fe/C_{pyro} , Mn/C_{pyro} , C_{norit} , Ce/C_{norit} , Fe/C_{norit} et Mn/C_{norit} (WHSV = $0,3h^{-1}$). Les points entourés correspondent aux injections GC utilisées pour calculer les sélectivités de la figure 68

Avant de discuter ces résultats, notons que les taux de conversion des supports seuls - C_{pyro} et C_{norit} - sont plus élevés que ceux des catalyseurs Mn/C_{pyro} , Fe/C_{pyro} et Fe/C_{norit} (au bout de 6h de conversion). Ceci provient vraisemblablement de l'incertitude liée au mode de calcul du taux de conversion à partir de l'aire du guaïacol. Malgré cette incertitude, les résultats de la figure 67 montrent que les catalyseurs supportés sur charbons de pyrolyse - Ce/C_{pyro} , Mn/C_{pyro} , Fe/C_{pyro} et C_{pyro} - ainsi que le support Norit seul sont très peu actifs pour convertir le guaïacol.

En revanche, ces résultats font apparaître que les catalyseurs supportés sur charbon actif - Ce/C_{norit} , Fe/C_{norit} et Mn/C_{norit} - catalysent efficacement la conversion du guaïacol. En particulier, le catalyseur Mn/C_{norit} est plus actif et plus stable que le Ce/C_{norit} et le Fe/C_{norit} puisqu'il convertit plus de 50% du guaïacol pendant 9h contre environ 4h pour les deux autres. Les différences significatives d'activités catalytiques entre les catalyseurs supportés sur charbon de pyrolyse et ceux supportés sur charbon actif Norit confirment que les sites catalytiques supportés sur charbon de pyrolyse sont peu accessibles.

Afin de comparer l'activité catalytique de Ce/C_{norit} , de Fe/C_{norit} et de Mn/C_{norit} avec des catalyseurs plus courants tels que les zéolithes, nous présentons en annexe I les taux de conversion du guaïacol en présence des zéolithes HMF1, HY et H β . Ces résultats mettent en avant que les taux de conversion du guaïacol sont inférieurs à 50% après 1h de conversion⁵⁴. Ceci démontre que les catalyseurs

⁵⁴ Ces résultats proviennent des travaux de A. Margeriat (IRCELYon). Ils ont été obtenus sur le même réacteur et dans les mêmes conditions.

$\text{Ce/C}_{\text{norit}}$, $\text{Fe/C}_{\text{norit}}$ et $\text{Mn/C}_{\text{norit}}$ sont très actifs et relativement stables dans le temps pour convertir le guaiacol par craquage catalytique.

Connaissant la surface spécifique du catalyseur $\text{Ce/C}_{\text{norit}}$, nous avons souhaité mesurer celle-ci à la fin de l'essai de conversion du guaiacol pour déterminer la vitesse de dégradation de ce catalyseur. Après 20h de conversion, la surface spécifique n'est plus que de $416\text{m}^2/\text{g}$ contre $1228\text{m}^2/\text{g}$ pour le catalyseur frais. Cette diminution significative de la surface spécifique suggère que le catalyseur $\text{Ce/C}_{\text{norit}}$ se désactive probablement par cokéfaction au cours de la conversion du guaiacol. En outre, notons que, la diminution de la surface spécifique est plus importante dans ce cas que dans le cas de l'acide acétique. Ceci démontre que l'activité catalytique du catalyseur $\text{Ce/C}_{\text{norit}}$ diminue plus rapidement en présence de guaiacol qu'en présence d'acide acétique.

Les produits de conversion du guaiacol ont été analysés en ligne par chromatographie, ce qui permet de mesurer leurs sélectivités respectives. Les deux produits principaux sont le phénol et le catéchol, cependant, nous avons aussi identifié du méthanol, les trois isomères du crésol – o-crésol, m-crésol et p-crésol -, des diméthylphénols, des triméthylphénols ainsi que des traces de benzène. La sélectivité représente par définition la répartition des produits formés à partir de la quantité de guaiacol convertie. Pour effectuer le calcul de la sélectivité - détaillé au chapitre 2 – nous avons fait l'hypothèse que le facteur de réponse de chaque espèce produite (et détectée par le chromatographe en ligne) était égal à celui du guaiacol. En d'autres termes, à aire égale, la concentration entre deux espèces est supposée égale. La sélectivité varie en fonction du taux de conversion. Sur la figure 68, nous rapportons les sélectivités obtenues pour des taux de conversion proches de 90%, 75% et 60% de conversion du guaiacol avec les trois catalyseurs supportés sur charbon actif : $\text{Fe/C}_{\text{norit}}$, $\text{Ce/C}_{\text{norit}}$ et $\text{Mn/C}_{\text{norit}}$. Quelques espèces ont été détectées en GC mais n'ont pas pu être identifiées. Remarquons que la somme de la contribution de chacune de ces espèces n'atteint pas 100% ce qui suggère que certains produits de conversion du guaiacol ne peuvent pas être détectés en GC. La quantité d'espèces « non détectées en GC » est déterminée par différence.

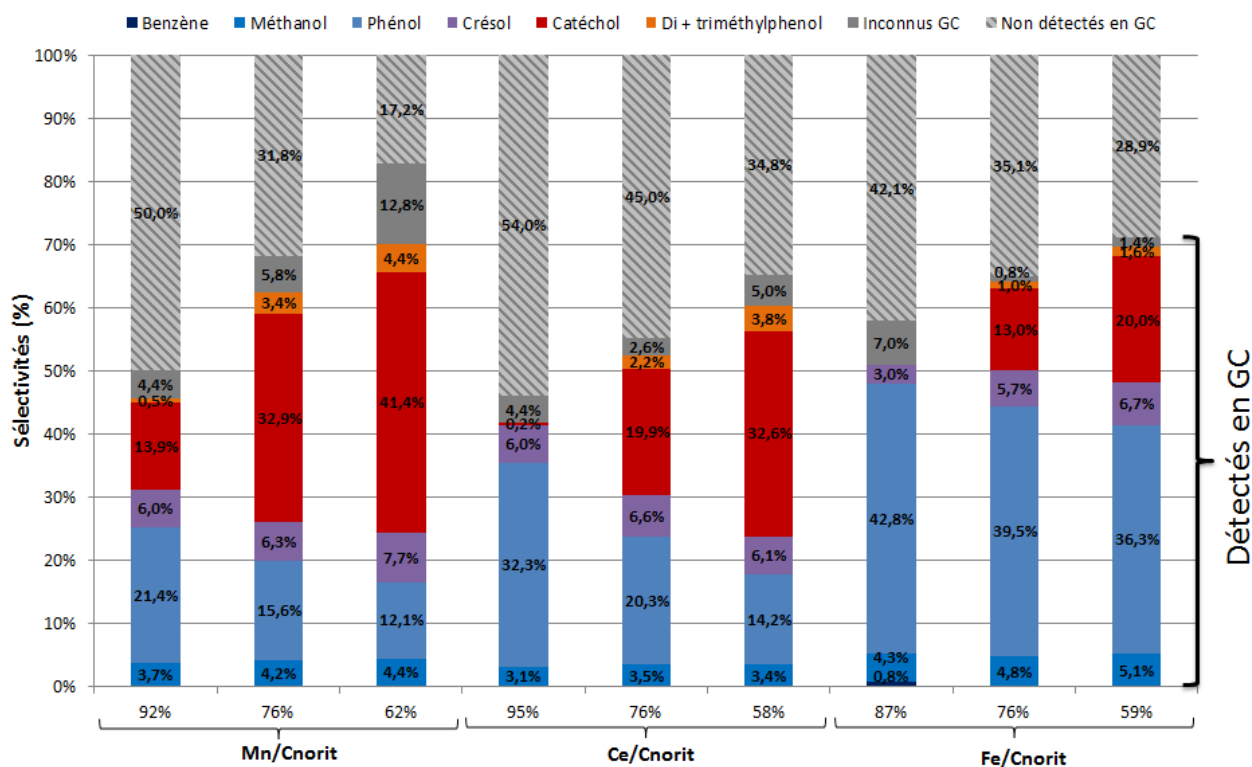


Figure 68 Sélectivités en produits de conversion du guaiacol en fonction du taux de conversion en présence des catalyseurs Ce/C_{norit}, Fe/C_{norit} et Mn/C_{norit}. Les sélectivités ont été déterminées pour des taux de conversion proches de 90%, 75% et 60%, c'est-à-dire pour les points entourés présentés sur la figure 67. « Inconnus GC » désigne les produits qui ont été détectés en GC mais qui n'ont pas été identifiés.

Pour les catalyseurs Ce/C_{norit}, Fe/C_{norit} et Mn/C_{norit}, le phénol est le produit principal de la conversion du guaiacol à fort taux de conversion, au début de l'essai catalytique. Ce résultat est cohérent avec les travaux de Bui *et al.* [209] qui soulignent que le groupement méthoxy est le plus réactif mais aussi la plus facile à casser car la liaison aryl-éther possède une énergie de liaison plus faible que celle du groupement hydroxy (figure 69). L'autre produit de la déméthoxylation du guaiacol est le méthanol. La sélectivité envers le phénol décroît à mesure que le catalyseur se désactive au profit du catéchol et des méthylphénols. Le catalyseur le plus sélectif envers le phénol est le Fe/C_{norit}, suivi du Ce/C_{norit} et du Mn/C_{norit}.

Les espèces non détectées en GC représentent une part non négligeable des produits et ce, d'autant plus que le catalyseur est actif. Ces espèces peuvent être bloquées dans les pores du support et être sujettes à des réactions de maturation jusqu'à ce que du coke se forme. De plus, il est possible qu'elles ne soient tout simplement pas vaporisables aux conditions opératoires du chromatographe, ce qui est notamment le cas pour les molécules ayant une masse molaire élevée tels que les oligomères. Ces deux hypothèses sont cohérentes avec les observations de Bai *et al.* qui suggèrent que le groupement méthoxy est à l'origine de la formation d'oligomères ou de résidus carbonés dès 300°C [64].

A fort taux de conversion, du benzène est produit en présence de Fe/C_{norit} ce qui montre que ce catalyseur est suffisamment efficace pour rompre les groupements hydroxy et méthoxy. Pour favoriser la désoxygénation des bio-huiles, le catalyseur doit être sélectif envers la formation de phénol, de méthylphénols voire, idéalement, d'hydrocarbures aromatiques. Inversement, la formation d'hydroxyphénols, tel que le catéchol, est à éviter puisqu'il s'agit de molécules plus

oxygénées ($O/C_{\text{catéchol}} = 1/3$) que le guaiacol ($O/C_{\text{guaiacol}} = 2/7$). Cependant, notons que la formation de phénols mais aussi de catéchol est intéressante en vue d'une valorisation chimique [211].

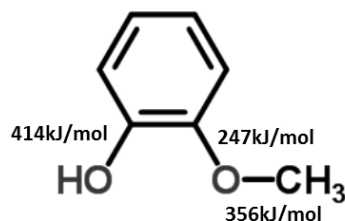


Figure 69 Energie des liaisons C-O du guaiacol (d'après [209])

Les condensables récupérés après l'essai en sortie du réacteur ont été analysés en GCxGC-MS afin d'identifier les produits de conversion du guaiacol détectés mais non identifiés par la GC en ligne (c'est-à-dire les espèces « Inconnus GC »). Ces analyses ont permis d'identifier quelques molécules comme le 1,2-diméthoxybenzene (CAS : 91-16-7), le 2-methoxy-6-méthylphénol, le 4-phenoxybenzaldehyde (CAS : 67-36-7), le 2,2'-ethylenediphenol (CAS : 29338-20-3), le dibenz[b,e]oxepin-11(6H)-one (CAS : 4504-87-4), le 9H-xanthene (CAS : 92-83-1) et le 9,9-dimethyl-9H-fluoren-3-ol (figures 70 et 71).

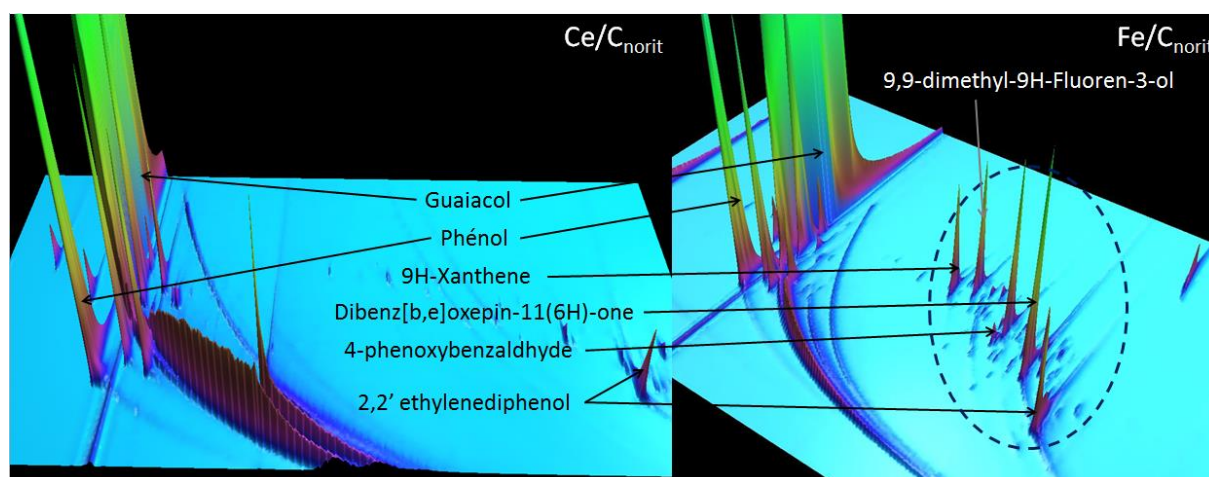


Figure 70 chromatogrammes GCxGC-MS des condensats issus de la conversion du guaiacol en présence de $\text{Ce}/\text{C}_{\text{norit}}$ et $\text{Fe}/\text{C}_{\text{norit}}$.

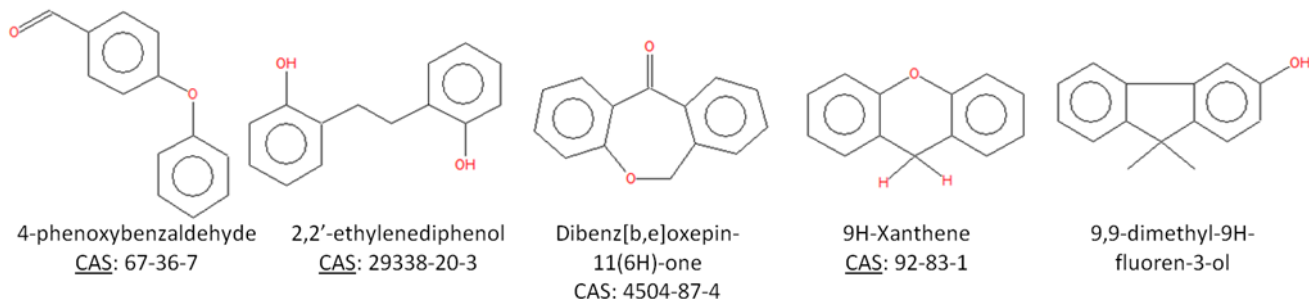


Figure 71 Espèces contenant deux cycles aromatiques formées au cours du craquage catalytique du guaiacol

Bien qu'elles soient présentes en faibles quantités, la présence de molécules contenant deux cycles aromatiques corrobore l'hypothèse de la formation d'oligomères au cours de la conversion du guaiacol. De plus, d'après la figure 70, les condensats obtenus avec le catalyseur $\text{Fe}/\text{C}_{\text{norit}}$ contiennent

beaucoup plus de molécules à deux cycles aromatiques que les condensats du $\text{Ce/C}_{\text{norit}}$. Il est probable que ces molécules lourdes puissent être des précurseurs du coke ce qui expliquerait la désactivation plus rapide du catalyseur $\text{Fe/C}_{\text{norit}}$ après 3h de conversion.

En résumé, sur les essais réalisés les catalyseurs supportés sur charbon actif sont efficaces pour convertir le guaiacol alors que les catalyseurs supportés sur charbon de pyrolyse - $\text{Ce/C}_{\text{pyro}}$, $\text{Fe/C}_{\text{pyro}}$ et $\text{Mn/C}_{\text{pyro}}$ - sont très peu actifs malgré la présence de sites catalytiques bien répartis dans le support. Ceci signifie que les sites catalytiques des charbons de pyrolyse sont peu accessibles. D'autre part, des trois catalyseurs $\text{Mn/C}_{\text{norit}}$, $\text{Fe/C}_{\text{norit}}$ et $\text{Ce/C}_{\text{norit}}$, celui à base manganèse est le plus actif. Cependant, le catalyseur $\text{Fe/C}_{\text{norit}}$ est le plus sélectif envers la formation de phénol. De plus, ce catalyseur est un bon catalyseur de désoxygénation puisqu'il favorise la production de petites quantités de benzène. Néanmoins, de nombreux oligomères - qui sont des précurseurs du coke - sont identifiés dans les condensats obtenus à partir de $\text{Fe/C}_{\text{norit}}$ ce qui explique sa désactivation rapide. Le catalyseur $\text{Ce/C}_{\text{norit}}$ possède des caractéristiques intermédiaires. Il est plus sélectif que le catalyseur dopé en manganèse pour produire du phénol et se désactive plus lentement que le catalyseur $\text{Fe/C}_{\text{norit}}$.

3. Conclusion partielle

Les essais catalytiques effectués sur molécules modèles ont mis en avant que les catalyseurs supportés sur charbon actif Norit sont les plus actifs pour convertir l'acide acétique et le guaiacol malgré la présence de sites catalytiques bien répartis dans les charbons de pyrolyse. Ce résultat souligne l'importance de l'accessibilité des sites catalytiques et montre que les catalyseurs supportés sur charbons de pyrolyse ne peuvent pas être utilisés « en l'état » pour convertir les vapeurs de pyrolyse. Partant de ce constat, il apparaît que les charbons Norit sont les plus adaptés pour convertir les vapeurs de pyrolyse par craquage catalytique.

Dans la partie suivante, nous avons souhaité restreindre le choix à un catalyseur afin de se focaliser sur la quantité de catalyseur nécessaire pour favoriser les mécanismes secondaires de désoxygénation de vapeurs de pyrolyse. Parmi les catalyseurs testés, nous avons sélectionné le catalyseur $\text{Ce/C}_{\text{norit}}$ qui permet de convertir totalement l'acide acétique tout en étant relativement actif et sélectif pour convertir le guaiacol en phénol. Ce choix a été fait au détriment du catalyseur $\text{Mn/C}_{\text{norit}}$ qui - même s'il permet de convertir efficacement le guaiacol - est moins actif pour convertir l'acide acétique et surtout moins sélectif envers la formation de phénol. De même, le catalyseur $\text{Fe/C}_{\text{norit}}$ a été exclu puisqu'il se désactive rapidement en présence d'acide acétique.

III. Conversion catalytique de vapeurs de pyrolyse générées dans un réacteur à lit fluidisé

L'objectif de cette campagne d'essai est d'évaluer l'impact du catalyseur Ce/C_{norit} sur les mécanismes secondaires de désoxygénation au cours du craquage catalytique des vapeurs de pyrolyse générées dans un réacteur à lit fluidisé. Les essais ont été effectués sur le réacteur de pyrolyse à lit fluidisé - employé dans le chapitre 3 - couplé à un réacteur catalytique à lit fixe placé en aval du cyclone. Le protocole expérimental est décrit au chapitre 2 (sous partie II.2). Nous avons fixé la température du réacteur catalytique à 400°C, car comme montré précédemment ces conditions permettent d'allier un taux de conversion de l'acide acétique proche de 100% et une conversion efficace du guaiacol. Contrairement aux essais sur molécules modèles, le catalyseur est utilisé non broyé et se présente sous la forme d'extrudé ($\varnothing=1,5\text{mm}$ L=5mm). Ceci permet, d'une part, d'éviter d'entraîner de fines particules solides de catalyseur dans les bio-huiles et, d'autre part, de limiter les pertes de charges dans le lit fixe.

Les conditions opératoires sont identiques à celles mises en œuvre dans le chapitre précédent ($T_{\text{réacteur}} = 500^\circ\text{C}$ et hauteur du lit = 10cm). Pour chaque essai de pyrolyse, le réacteur est alimenté avec 100g de biomasse sèche - granulométrie : [200-500] μm - avec un débit d'environ 50g/h, ce qui correspond à un débit de vapeur de pyrolyse d'environ 32,5g/h. Les essais ont été effectués avec 0g ; 7,5g ; 15g et 20g de catalyseur (tableau 16) ce qui correspond à des ratios biomasse : catalyseurs couramment employés dans ce domaine [46, 212]. Enfin, connaissant le débit de vapeurs de pyrolyse et la masse de catalyseur, il est possible de caractériser les conditions de craquage catalytique à partir du WHSV⁵⁵.

Masse de Ce/C _{norit} (g)	Ratio biomasse : Ce/C _{norit}	WHSV (h ⁻¹)
7,5	13 : 1	4,3
15	7 : 1	2,2
20	5 : 1	1,6

Tableau 16 Caractérisation des conditions de craquage catalytique avec le catalyseur Ce/C_{norit}. Celles-ci peuvent être exprimées à partir de la masse de catalyseur Ce/C_{norit}, à partir du ratio biomasse : catalyseur ou encore à partir du WHSV

1. Rendements des essais de craquage catalytique

Les bilans matières ont été établis de manière similaire à ce qui est décrit au chapitre 3. De plus, nous avons mesuré le gain de masse du lit fixe catalytique par pesée au début et à la fin de l'essai de pyrolyse. Les rendements en solide, en liquide et en gaz⁵⁶ après conversion des vapeurs sur lit fixe catalytique de Ce/C_{norit} sont présentés sur la figure 72. Notons que les résultats des essais « sans catalyseur » correspondent aux rendements⁵⁷ obtenus à partir de biomasse brute (non imprégnée)

⁵⁵ Le WHSV (Weight Hourly Space Velocity ou Vitesse Spatiale Horaire Massique) est calculé en considérant un débit de vapeurs de 32,5g/h (soit un débit de biomasse de 50g/h et un rendement en vapeurs de 65%). Le WHSV est donc égal à la masse de catalyseur divisé par 32,5g/h

⁵⁶ Remarquons que ces gaz de pyrolyse ne contiennent pas de NO_x car le sel de nitrate s'est décomposé pendant la préparation du catalyseur.

⁵⁷ Les rendements en produits de pyrolyse en absence de catalyseur ont été obtenus en moyennant les valeurs de trois expérimentations afin de calculer l'erreur effectuée sur le calcul des rendements.

présentés au chapitre 3. Enfin, étant donné que la biomasse est séchée une nuit à l'étuve avant chaque essai, l'eau présente dans l'huile est formée au cours de la pyrolyse.

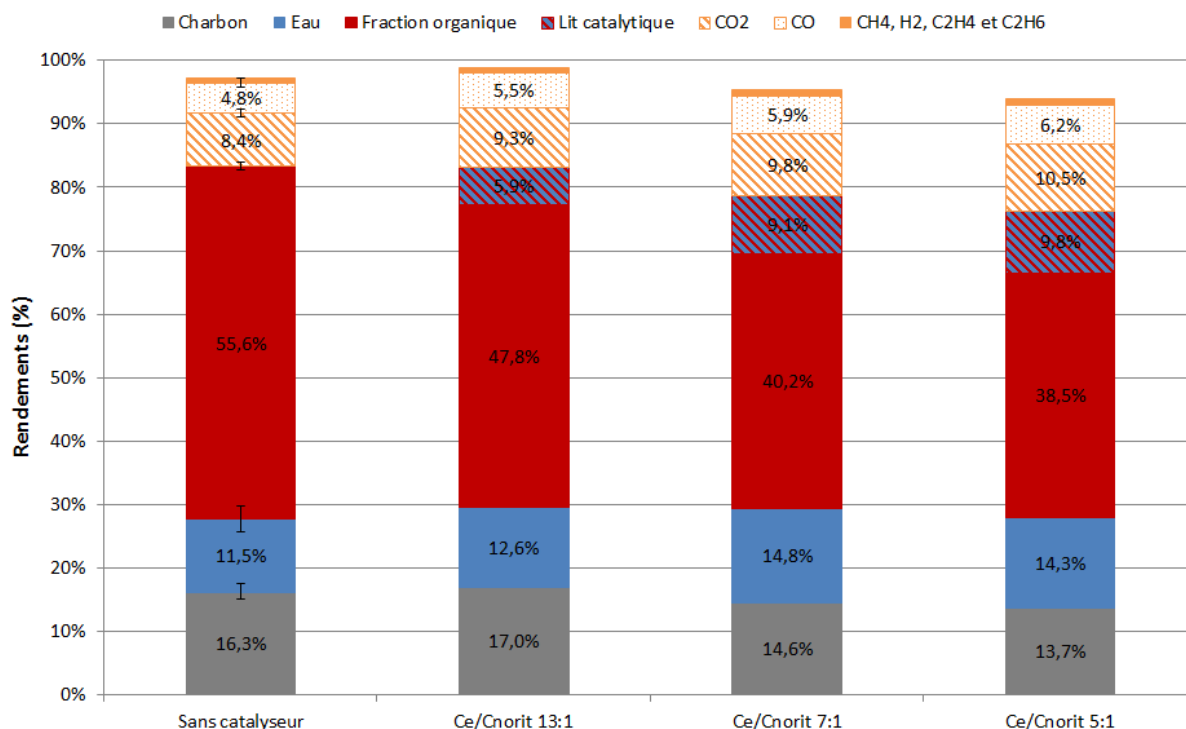


Figure 72 rendements en produits de pyrolyse en fonction du ratio biomasse : catalyseur. Les barres d'erreur ont été déterminées pour les rendements effectués avec de la biomasse brute sans catalyseur à partir de 3 essais. Ces barres d'erreurs représentent les valeurs minimales et maximales obtenues

Les bilans massiques - c'est-à-dire la quantité de produits récupérés par rapport à la masse de biomasse injectée dans le réacteur - sont supérieurs à 94%. En premier lieu, remarquons que les rendements en charbon ne devraient pas être impactés par les catalyseurs car le réacteur catalytique est placé en aval du cyclone. Les rendements en charbon des essais avec 15g (7 : 1) et 20g (5 : 1) de catalyseur sont légèrement sous-estimés à cause, probablement d'une mauvaise récupération à la fin de l'expérimentation.

Concernant les rendements en liquide, nous pouvons observer que le rendement de la fraction organique, qui est de 55,6% en absence de catalyseur, diminue pour atteindre 47,8%, 40,2% et 38,5% pour des ratios biomasse : catalyseur respectivement de 13 : 1 ; 7 : 1 et 5 : 1. A l'inverse, les rendements en eau augmentent de 11,5% en absence de catalyseur à 14,3% avec 20g de Ce/C_{norit} soit une hausse de près de 25%.

Pour les 3 essais effectués avec 7,5g, 15g et 20g de catalyseur Ce/C_{norit}, le gain de masse du lit catalytique représente jusqu'à 10% du rendement. Il peut être dû à la présence de molécules adsorbées, de fines particules solides non piégées par le cyclone voire de coke. Pour illustrer le gain de masse, des photographies du lit catalytique avant et après l'essai catalytique, avec un ratio biomasse : catalyseur de 13 : 1, sont représentées sur la figure 73. Après 2 heures dans le réacteur, le lit catalytique présente des particules fines solides sous forme d'agglomérats qui proviennent probablement d'une séparation incomplète des charbons au niveau du cyclone. Néanmoins, après tamisage, il apparaît que, pour ces 3 essais, les particules solides représentent moins de 10% du gain

de masse du lit catalytique. Dans le cas de l'essai effectué avec un ratio biomasse : catalyseur de 13 : 1, le catalyseur a été récupéré à la fin de l'expérimentation et a été placé dans une cellule de désorption (voir annexe K). Ce test a permis de montrer que le catalyseur Ce/C_{norit} contient une proportion importante de molécules adsorbées. Néanmoins, des études complémentaires sont nécessaires pour déterminer précisément la proportion de ces espèces adsorbées.



Figure 73 Lit fixe catalytique de Ce/C_{norit} avant (à gauche) et après essai de pyrolyse catalytique avec un ratio de 13 : 1 (à droite).

Concernant les gaz, les proportions massiques en CO_2 et en CO représentent respectivement près de 60% et 35% des fractions gazeuses⁵⁸ pour les 4 essais. De plus, les rendements en CO_2 augmentent en présence de catalyseur pour atteindre 10,5% avec 20g de Ce/C_{norit} contre 8,4% sans catalyseur. Similairement, les rendements en CO sont aussi en hausse en présence de catalyseur. Remarquons que les augmentations des rendements en CO et en CO_2 , entre les essais effectués sans catalyseur et les essais effectués avec un ratio de 5 : 1, sont respectivement de 30% et de 25%. Ce catalyseur de craquage catalytique favorise donc les réactions secondaires de désoxygénation telles que la déshydratation, la décarboxylation et la décarbonylation [90, 104]. Dans la partie suivante, afin d'estimer l'impact du catalyseur Ce/C_{norit} sur la désoxygénation, nous mesurons la composition élémentaire des bio-huiles obtenues pour ces 4 essais catalytiques.

2. Influence du catalyseur sur la désoxygénation de la fraction organique

Avant toute chose, il convient de rappeler que seule la fraction organique des bio-huiles est valorisable pour synthétiser des biocarburants. Par conséquent, les analyses élémentaires – C, H, O et N – des bio-huiles présentées dans le tableau 17 sont donc exprimées sur base anhydre. Les PCI de ces bio-huiles ont été mesurés directement dans une bombe calorimétrique (tableau 17). En outre, ces valeurs de PCI sont comparées aux valeurs calculées à partir de la corrélation de Channiwala qui permet d'évaluer le PCI à partir des teneurs élémentaires en carbone, en hydrogène et en oxygène [92].

⁵⁸ A titre de comparaison les proportions en CH_4 , en H_2 , en C_2H_4 et en C_2H_6 sont d'environ 3,7%, 0,1%, 0,6% et 0,5% (respectivement) pour ces 4 essais.

	Sans catalyseur	Ce/C _{norit} 13 : 1	Ce/C _{norit} 7 : 1	Ce/C _{norit} 5 : 1
Ratio biomasse : catalyseur	-	13 : 1	7 : 1	5 : 1
WHSV (h⁻¹)	-	4,3	2,2	1,6
N (%mass.)	0,2%	0,2%	0,3%	0,3%
C (%mass.)	54,2%	56,8%	56,1%	59,2%
H (%mass.)	6,5%	6,5%	6,5%	7,0%
O (%mass.)	39,1%	36,3%	37,0%	33,5%
H/C (molaire)	1,43	1,38	1,39	1,42
O/C (molaire)	0,54	0,48	0,50	0,42
PCI calculé (MJ/kg)	21,2	22,5	22,2	24,1
PCI mesuré (MJ/kg)	21,0	22,4	22,4	22,7

Tableau 17 Analyse élémentaire - C, H, O, N - des bio-huiles exprimés sur base anhydre. L'oxygène est calculé par différence. Les ratios O/C et H/C sont exprimés à partir des teneurs en C, H et O molaires. Le PCI est calculé à partir de la corrélation de Channiwala représentée graphiquement sur la figure 74. Ces valeurs sont comparées aux PCI mesurés dans une bombe calorimétrique. Dans les deux cas, les PCI sont exprimés sur base anhydre

Les analyses élémentaires révèlent que la teneur en oxygène - exprimée sur base anhydre - est de 39,1% en absence de catalyseur contre 36,3%, 37,0% et 33,5% pour des ratios molaires de 13 : 1 ; 7 : 1 et 5 : 1. Ce résultat met en avant que le catalyseur Ce/C_{norit} catalyse la désoxygénation partielle des bio-huiles. Notons cependant que la teneur en oxygène de l'huile obtenue avec un ratio 7 : 1 est légèrement plus élevée que celle obtenue avec un ratio 13 : 1 ce qui provient probablement de l'incertitude de la mesure de la teneur en oxygène⁵⁹.

D'après les mesures de densités énergétiques déterminées dans un dispositif contenant une bombe calorimétrique, le PCI de l'huile obtenue sans catalyseur (exprimé sur base anhydre) est de 21,0MJ/kg. En présence de catalyseur cette valeur augmente pour atteindre 22,4MJ/kg pour des ratios - biomasse : catalyseur - de 13 : 1 et de 7 : 1 et 22,7MJ/kg pour un ratio de 5 : 1. A titre de comparaison, les valeurs calculées à partir des analyses élémentaires sont très proches des valeurs mesurées ce qui confirme la pertinence de la corrélation de Channiwala [92].

Les résultats des analyses élémentaires de ces bio-huiles sont représentés sur le diagramme de Van Krevelen de la figure 74.

⁵⁹ Etant donné que les analyses élémentaires sont exprimées sur base anhydre, l'erreur commise sur la mesure de la teneur en oxygène provient à la fois de l'erreur de mesure de la teneur en eau (déterminée par Karl-Fischer) et de l'erreur de mesure de l'analyse élémentaire (déterminée sur base humide). De plus, notons que la teneur en oxygène sur base humide est calculée par différence à partir des teneurs en carbone, en azote et en hydrogène. Ceci signifie que l'incertitude commise sur la mesure de la teneur en oxygène est plus importante que celle commise sur les autres éléments.

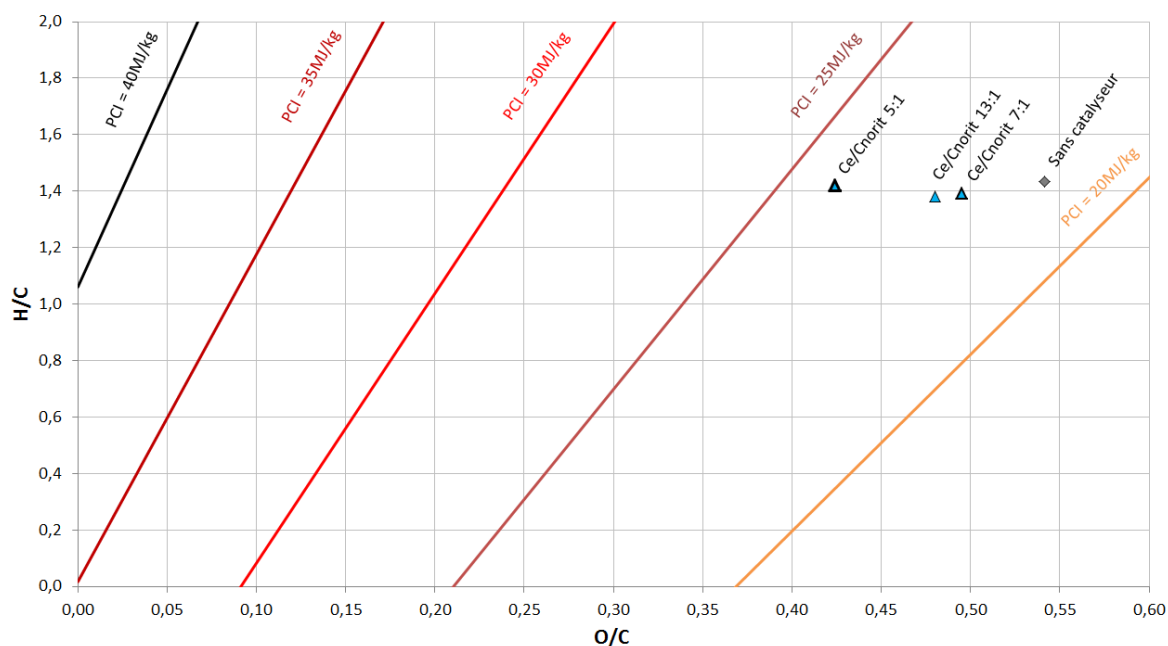


Figure 74 Ratios O/C et H/C de la fraction organique des bio-huiles obtenues par craquage catalytique en présence du catalyseur Ce/C_{norit} et en fonction du ratio biomasse : catalyseur. Les courbes de niveaux de densité énergétique sont calculées à partir de la corrélation de Channiwala [92]

Le ratio O/C de l'huile obtenue sans catalyseur est initialement de 0,54. En présence du catalyseur Ce/C_{norit}, ce ratio vaut respectivement 0,48 ; 0,50 et 0,42 à mesure que la quantité de catalyseur augmente. D'autre part, nous pouvons observer que le ratio H/C reste quasiment constant au cours du craquage catalytique. Nous reviendrons sur ce point dans le chapitre 5.

En résumé, les résultats de ces analyses élémentaires montrent que le catalyseur Ce/C_{norit} favorise la désoxygénation partielle des bio-huiles. Par conséquent, celles-ci possèdent un PCI plus élevé que celui de l'huile obtenue sans catalyseur. Dans la sous-partie qui suit, afin de mieux comprendre les mécanismes de désoxygénation mis en jeu au cours du craquage catalytique, nous nous focalisons sur l'analyse de la composition bio-huiles produites.

3. Influence du catalyseur sur la composition des bio-huiles

Les bio-huiles récupérées dans le collecteur ont été analysées en chromatographie en phase gazeuse - par GC-MS et par GCxGC-MS - pour étudier l'influence du catalyseur sur leurs compositions. Les injections en GC-MS permettent de quantifier une sélection de molécules pré-étalonnées alors que les analyses GCxGC-MS permettent une meilleure identification des espèces non quantifiées, notamment lorsque celles-ci sont coéluées. Les rendements des principales molécules produites au cours de la pyrolyse sont présentés dans le tableau 18. Les rendements obtenus en absence de catalyseur sont des valeurs moyennées de 3 essais de pyrolyse.

CAS	Molécules	Sans catalyseur	Ce/C _{norit} 13 : 1	Ce/C _{norit} 7 : 1	Ce/C _{norit} 5 : 1
<i>Anhydrosaccharides</i>					
498-07-7	1,6-Anhydro-β-D-glucopyranose (Levoglucozan)	3,29%	3,85%	3,03%	2,94%
113781-13-8	1-Hydroxy, (1R)-3,6-dioxabicyclo[3.2.1]octan-2-one (LAC)	0,22%	0,15%	0,07%	0,08%
4451-30-3	1,4:3,6-Dianhydro-α-D-glucopyranose (DGP)	0,46%	0,54%	0,48%	0,51%
	<i>Sous-total</i>	<i>3,96%</i>	<i>4,54%</i>	<i>3,58%</i>	<i>3,53%</i>
<i>Aldéhydes, cétones, acides et alcools</i>					
67-56-1	Méthanol	1,22%	1,25%	0,97%	0,87%
50-00-0	Formaldéhyde	1,21%	1,54%	0,92%	0,75%
75-07-0	Acétaldéhyde	0,10%	0,08%	0,05%	0,05%
141-46-8	Glycolaldéhyde (hydroxyacétaldéhyde)	2,79%	2,94%	1,86%	1,56%
116-09-6	1-hydroxy-2-propanone	2,24%	1,55%	1,51%	1,44%
5077-67-8	1-hydroxy-2-butanone	0,34%	0,00%	0,00%	0,00%
592-20-1	1-acétyloxy-2-propanone	0,09%	0,11%	0,10%	0,10%
64-18-6	Acide formique	0,79%	0,22%	0,23%	0,13%
64-19-7	Acide acétique	3,90%	3,84%	2,99%	2,77%
79-09-4	Acide propionique	0,09%	0,13%	0,14%	0,13%
930-30-3	2-cyclopenten-1-one	0,13%	0,16%	0,18%	0,20%
2758-18-1	3-méthyl-2-cyclopenten-1-one	0,04%	0,05%	0,06%	0,06%
10493-98-8	2-hydroxy-2-cyclopenten-1-one	0,44%	0,76%	0,59%	0,63%
765-70-8	3-méthyl-1,2-cyclopentanedione	0,22%	0,30%	0,30%	0,32%
	<i>Sous-total</i>	<i>13,60%</i>	<i>12,92%</i>	<i>9,90%</i>	<i>9,00%</i>
<i>Furanes</i>					
98-01-1	Furfural	0,36%	0,32%	0,29%	0,30%
620-02-0	5-méthylfurfural	0,05%	0,06%	0,06%	0,07%
67-47-0	5-hydroxyméthylfurfural	0,18%	0,09%	0,08%	0,09%
98-00-0	Alcool furfurylique (2-furanméthanol)	0,27%	0,29%	0,25%	0,25%
	<i>Sous-total</i>	<i>0,86%</i>	<i>0,77%</i>	<i>0,70%</i>	<i>0,71%</i>
<i>Phénols, guaiacols et syringols</i>					
108-95-2	Phénol	0,06%	0,07%	0,07%	0,08%
95-48-7, 106-44-5 et 108-39-4	o-crésol, m-crésol et p-crésol	0,07%	0,09%	0,10%	0,12%
95-65-8 et 105-67-9	3,4-diméthylphénol et 2,4-diméthylphénol	0,02%	0,03%	0,04%	0,05%
123-31-9	Hydroquinone (4-hydroxyphénol)	0,07%	0,08%	0,08%	0,09%
90-05-1	Guaiacol	0,22%	0,23%	0,22%	0,24%
93-51-6	4-méthylguaiacol	0,15%	0,14%	0,16%	0,17%
2785-89-9	4-éthylguaiacol	0,04%	0,07%	0,10%	0,12%
7786-61-0	4-vinylguaiacol (2-méthoxy-4-vinylphénol)	0,30%	0,69%	0,43%	0,44%
97-53-0 et 97-54-1	4-allylguaiacol (eugénol) et 4-propenylguaiacol (isoeugénol)	0,26%	0,41%	0,32%	0,33%
91-10-1	Syringol	0,47%	0,48%	0,41%	0,47%
	<i>Sous-total</i>	<i>1,67%</i>	<i>2,30%</i>	<i>1,93%</i>	<i>2,11%</i>
	Total (espèces quantifiées)	20,1%	20,5%	16,1%	15,4%
	Rendements fraction organique	55,6%	47,8%	40,2%	38,5%
	Taux de quantification de la fraction organique	36%	43%	40%	40%

Tableau 18 Rendements massiques (en g/g_{biomasse}) en anhydrosaccharides, en aldéhydes, en cétones, en acides carboxyliques, en furanes, en phénols, en guaiacols et en syringols obtenus par craquage catalytiques des vapeurs de pyrolyse sur Ce/C_{norit}. Le taux de quantification de la fraction organique est le ratio « total espèces quantifiées » divisé par le « rendement de la fraction organique » présentés sur la figure 72

Le taux de quantification de la fraction organique – c’est-à-dire le ratio massique « total (espèces quantifiés)/rendements fraction organique » – est environ de 40%. A notre connaissance le meilleur taux de quantification de la fraction organique rapporté dans la littérature est de 50% [60]. Cette limite est due au fait que les espèces ayant une masse molaire supérieure à 200g/mol, tels que les oligomères, ne sont pas vaporisables dans la chambre d’injection de la GC-MS et par conséquent pas analysable avec cette méthode. Nous reviendrons sur ce point par la suite.

De l’analyse des compositions des bio-huiles du tableau 18, il ressort que la présence du catalyseur Ce/C_{norit} réduit la formation d’espèces légères linéaires telles que les aldéhydes et les cétones. Cependant, les rendements en cétones cycliques telles que le 2-cyclopenten-1-one et le 3-méthyl-1,2-cyclopentanedione augmentent. D’autre part, les rendements en anhydrosaccharides et en furanes sont peu impactés par le catalyseur Ce/C_{norit}.

Afin d’étudier plus particulièrement l’effet catalytique du catalyseur Ce/C_{norit} sur les acides carboxyliques, les rendements - et le taux de conversion - des acides formique, acétique et propionique sont représentés sur la figure 75.

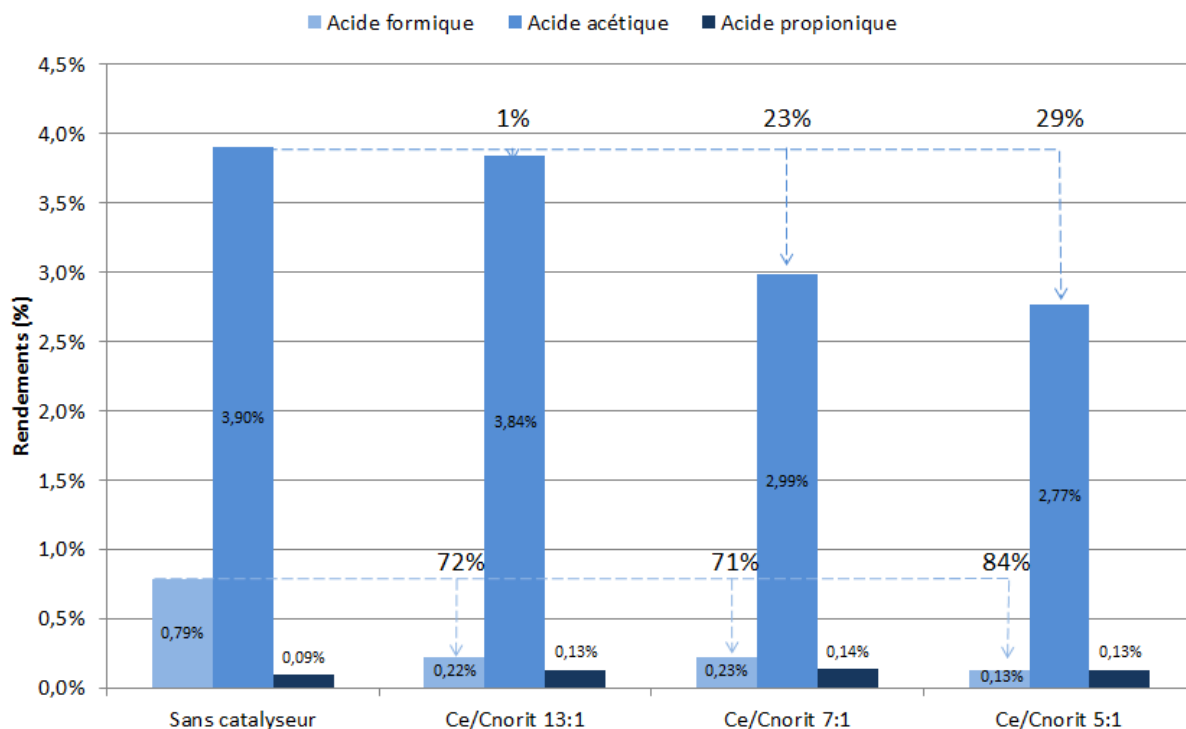


Figure 75 Rendements massiques en acide formique, acétique et propionique en présence de Ce/C_{norit}. Les valeurs rapportées sur le graphique sont les taux de conversion

Les rendements en acide acétique et en acide formique diminuent en présence de catalyseur. Les taux de conversion de l'acide formique et de l'acide acétique sont de 84% et de 29% respectivement en utilisant 20g de catalyseur (ratio 5 : 1). En revanche, l'acide propionique n'est pas converti. Ce résultat est cohérent, puisque, comme le souligne Vivier et al. [177] le taux de conversion diminue avec l'augmentation de la taille de la chaîne carbonée des acides carboxyliques. Comme évoqué précédemment pour l'acide acétique, la conversion des acides carboxyliques s'effectue probablement par des réactions de condensation cétonique [204]. Notons que la conversion de deux molécules d'acide formique résulte en la formation de formaldéhyde alors qu'une molécule d'acide formique et une molécule d'acide acétique réagissent pour former de l'acétaldéhyde. La diminution

des rendements en acides carboxyliques qui sont des espèces fortement oxygénées ($O/C_{\text{acide formique}} = 2$ et $O/C_{\text{acide acétique}} = 1$) permet d'expliquer en partie la désoxygénation partielle des bio-huiles observée précédemment.

Malgré une diminution significative du rendement en acide acétique - et malgré les très forts taux de conversion obtenus lors des essais effectués sur la molécule modèle en présence de Ce/C_{norit} , nous n'avons pas détecté d'acétone dans les bio-huiles⁶⁰. Nous pensons cependant que cette molécule n'a pas pu être piégée par le condenseur en raison de sa très forte volatilité. En effet, en sortie de l'échangeur la température des vapeurs est d'environ 30°C alors que la pression de vapeur saturante de l'acétone à cette température est de 360mbar [202]. Cette hypothèse est confortée par le fait que la proportion d'huile de pyrolyse piégée sur le silicagel augmente proportionnellement à la quantité de catalyseur comme le montre la figure 76.

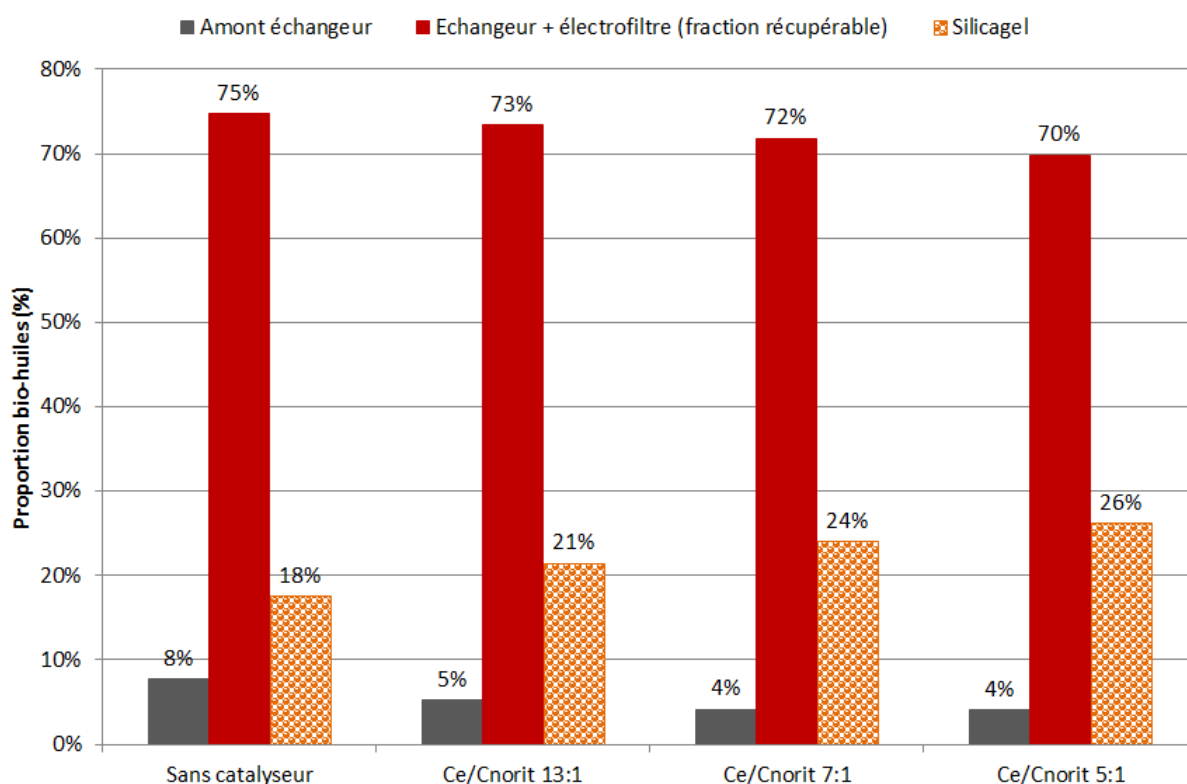


Figure 76 Proportions de bio-huiles condensées en amont de l'échangeur (fraction lourde), piégées par l'échangeur et l'électrofiltre ou adsorbées sur le silicagel (fraction volatile). Seules les bio-huiles piégées par l'échangeur et l'électrofiltre sont récupérables et analysables

Les rendements en phénol et en méthylphénols obtenus par craquage des vapeurs de pyrolyse sont présentés sur la figure 77. Notons que le catéchol - produit lors de la conversion catalytique du guaiacol - n'a pas été détecté dans les bio-huiles. Cependant, un autre hydroxyphénol a été identifié, il s'agit de l'hydroquinone. Les rendements en phénol et en hydroquinone augmentent légèrement. De plus, le catalyseur a un impact significatif sur les rendements en crésols et en diméthylphénols. Ces espèces sont stables car elles ne possèdent ni groupement méthoxy, ni chaîne alkyle insaturée

⁶⁰ Nous utilisons habituellement de l'acétone pour diluer les huiles de pyrolyse avant de les injecter en GC-MS, cependant, pour détecter la présence d'acétone, les bio-huiles ont été diluées dans le tétrahydrofurane (THF).

[64]. Ces résultats sont particulièrement intéressants puisqu'ils montrent que le catalyseur Ce/C_{norit} augmente la production de dérivés phénoliques - qui sont des espèces peu oxygénées - ce qui contribue à l'augmentation de la densité énergétique des bio-huiles observée dans la sous-partie III.2.

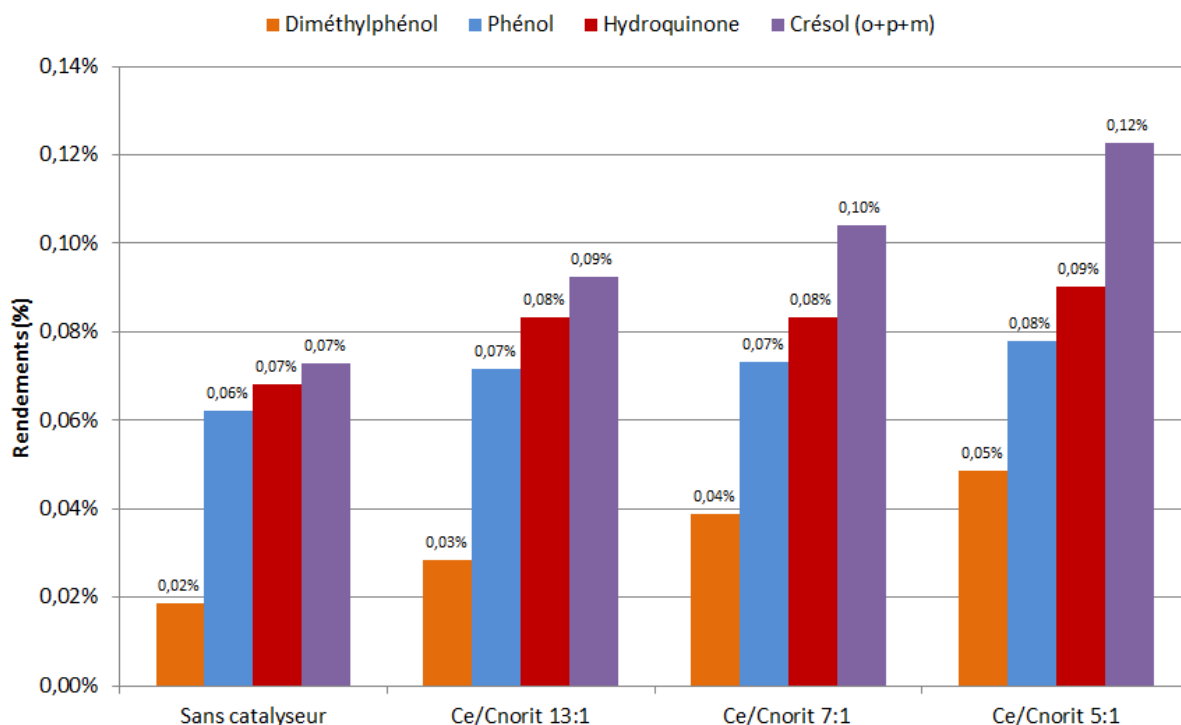


Figure 77 Influence du catalyseur Ce/C_{norit} sur les rendements en diméthylphénols (3,4-diméthylphénol et 2,4-diméthylphénol), en phénol, en hydroquinone et en crésols (o-crésol, p-crésol et m-crésol)

D'après le tableau 18 et malgré une hausse des rendements en dérivés phénoliques, les rendements en guaiacols et en syringol sont peu impactés par la présence de catalyseur. Toutefois, les analyses GC-MS révèlent une augmentation des rendements en guaiacols substitués avec une chaîne alkyle comme le 4-méthylguaiacol, le 4-éthylguaiacol, le 4-allylguaiacol, le 4-vinylguaiacol et le 4-propenylguaiacol. Ces deux résultats suggèrent que le catalyseur Ce/C_{norit} favorise la production de monomères aromatiques issus de la lignine et que ces derniers sont en partie craqués pour former des espèces moins substituées tels que le phénol.

Comme évoqué dans le tableau 18, les injections GC-MS ont permis de quantifier environ 40% des espèces présentes dans les bio-huiles. Afin d'identifier des molécules qui n'ont pas été quantifiées, les bio-huiles ont été analysées en GCxGC-MS. Les principales molécules identifiées sont rapportées dans le tableau 19. Notons que toutes ces molécules ont déjà été détectées au moins une fois dans d'autres études [47, 60, 141, 213].

CAS	Molécules identifiées
Anhydrosaccharides	
	2,3-anhydro-D-galactosan
Aldéhydes, cétones, acides carboxyliques et alcools	
13831-30-6	Acide acétyloxyacétique
638-37-9	Succinaldéhyde
Furanes	
497-23-4	2(5H)furanone
Phénols	
135-77-3	1,2,4-triméthoxybenzène
458-36-6	Coniféraldéhyde
2785-87-7	4-propylguaïacol
6627-88-9	Méthoxyeugénol
87345-53-7	Sinapinaldéhyde
134-96-3	Syringaldéhyde
2478-38-8	Acetosyringone

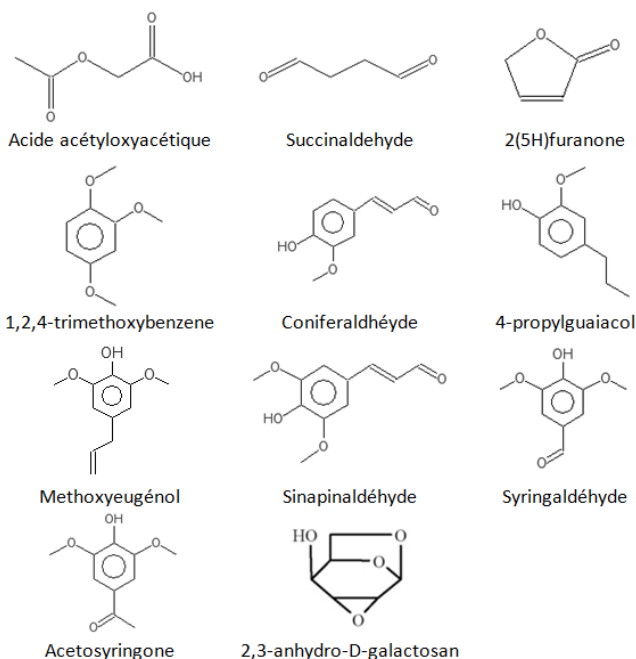


Tableau 19 Espèces identifiées mais non quantifiées, présentes dans les bio-huiles

La présence de 2,3-anhydro-D-galactosan atteste que l'hémicellulose est partiellement dépolymérisée au cours de la pyrolyse. En effet, selon Ona et al. le galactose est l'hexose le plus abondant de l'hémicellulose de l'eucalyptus camaldulensis [171]. De plus, plusieurs molécules contenant un motif syringol (méthoxyeugénol, sinapinaldéhyde, syringaldéhyde et acetosyringone) et quelques espèces contenant un motif guaïacol (coniféraldéhyde et 4-propylguaïacol) ont été détectées. Parmi ces espèces, le 4-propylguaïacol est uniquement produit en présence de catalyseur et le volume des pics⁶¹ augmente fortement et linéairement avec la masse de catalyseur. Cette molécule est probablement produite par hydrogénation catalytique de la liaison double du 4-propenylguaïacol (isoeugénol) et/ou du 4-allylguaïacol (eugénol). Ces résultats montrent qu'une multitude d'espèces ne sont pas quantifiées en GC-MS et que parmi ces espèces, certaines semblent être fortement favorisées en présence de catalyseur.

Dans l'optique de compléter l'analyse de bio-huiles, celles-ci ont été analysées par GPC (chromatographie liquide sur gel perméable) afin de déterminer la proportion de molécules possédant une masse molaire élevée telles que les anhydro-oligosaccharides et les oligomères aromatiques⁶². D'après la littérature, les anhydro-oligosaccharides et les oligomères aromatiques peuvent représenter respectivement jusqu'à 20% [61, 122] et 30% [64] des bio-huiles. L'analyse GPC permet de mesurer la distribution des masses molaires entre 162g/mol et 55100g/mol (équivalent polystyrène). Les analyses effectuées sur les bio-huiles révèlent que celles-ci contiennent peu d'espèces possédant une masse molaire supérieure à 1000g/mol (tableau 20). Par conséquent, sur la

⁶¹ Les chromatogrammes obtenus en GCxGC-MS sont en 3D, les pics observés sont donc caractérisés par leurs volumes respectifs.

⁶² Le terme « oligomère aromatique » désigne à la fois la lignine pyrolytique qui provient d'une dépolymérisation incomplète de la lignine et les oligomères formés par repolymérisation de monomères aromatiques

figure 78, les distributions de masses molaires sont représentées entre 150g/mol et 1000g/mol. Il convient de rappeler que les analyses GPC ne permettent pas de comparer deux courbes de manière absolue. Néanmoins, celles-ci permettent de comparer les proportions des espèces sur un intervalle - de masse molaire - donnée (tableau 20).

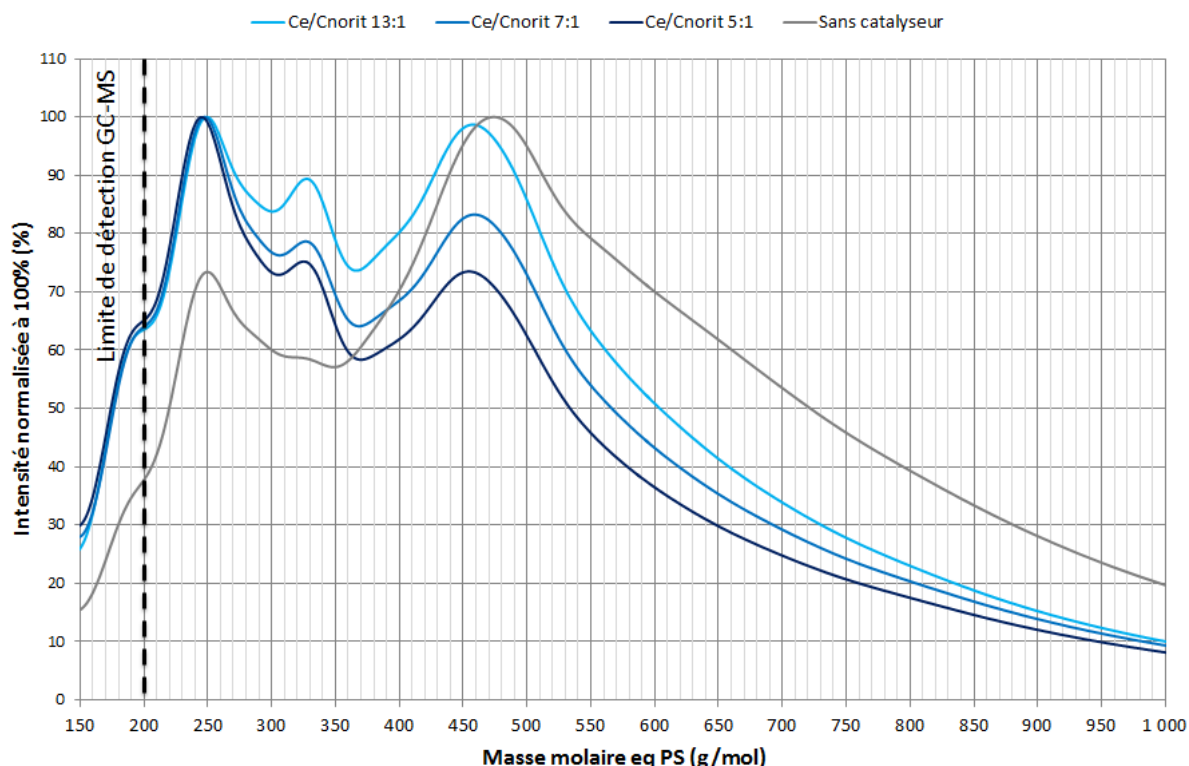


Figure 78 Chromatographie sur gel perméable des bio-huiles obtenues par craquage catalytique sur Ce/C_{norit}. Comparaison avec une bio-huile obtenue sans catalyseur. Les courbes sont normalisées à 100%. La masse molaire s'exprime en « g/mol équivalent polystyrène ». Ce dispositif est calibré à partir de 162g/mol

Les résultats présentés sur la figure 78 soulignent qu'une proportion non négligeable d'espèces, présentes dans les bio-huiles, possède une masse molaire plus élevée que la limite de détection des espèces en GC-MS⁶³ (qui est d'environ 200g/mol). Bien qu'il ne soit pas possible d'identifier formellement ces oligomères, les pics situés aux alentours de 325g/mol et de 475g/mol peuvent correspondre au cellobiosan (M=324g/mol) et au cellotriosan (M=486g/mol) qui sont respectivement le dimère et le trimère du lévoglucosan [66]. Néanmoins, d'autres analyses sont nécessaires pour confirmer cette hypothèse. D'autre part, en supposant que la masse molaire des monomères aromatiques est d'environ 200g/mol⁶⁴, ces résultats laissent penser que des oligomères aromatiques possédant un degré de polymérisation compris entre 2 et 5 peuvent être formés. Ce résultat est cohérent avec les travaux de Fratini et al. qui ont notamment démontré que des tétramères aromatiques sont présents dans les bio-huiles [173].

⁶³ Ce résultat explique en partie, pourquoi les taux de quantification des bio-huiles en GC-MS sont généralement compris entre 40% et 50%.

⁶⁴ Pour étayer cette hypothèse, notons que les masses molaires respectives de l'alcool coniférylique et de l'alcool sinapylique - qui sont respectivement les monomères constituant la lignine de type G et de type S - sont de 180g/mol et de 210g/mol

Pour faciliter la lecture de la figure 78, nous avons reporté les proportions d'espèces comprises entre différents intervalles de masse molaire sur le tableau 20. Le calcul de ces proportions est détaillé dans le chapitre 2.

Intervalle masse molaire (g/mol)	Sans catalyseur	Ce/C _{norit} 13:1	Ce/C _{norit} 7:1	Ce/C _{norit} 5:1
[162 - 250]	7,0%	12,5%	14,0%	16,0%
]250 - 500]	33,6%	45,8%	44,8%	45,1%
]500 - 750]	30,2%	25,4%	24,4%	22,7%
]750 - 1000]	14,4%	9,4%	9,1%	8,8%
>1000	14,8%	6,9%	7,7%	7,4%

Tableau 20 Proportions d'espèces formées ayant des masses molaires sur les intervalles [162 - 250],]250 - 500],]500 - 750],]750 - 1000] et >1000. Le calcul des proportions est détaillé au chapitre 2. Le dispositif de GPC est calibré à partir de 162g/mol

Les résultats du tableau 20 indiquent la proportion d'espèces possédant une masse molaire supérieure à 1000g/mol est de 14,8% pour l'huile obtenue sans catalyseur contre environ 7% en présence de catalyseur Ce/C_{norit} confirmant ainsi la faible proportion d'espèces possédant une masse molaire supérieure à 1000g/mol. En outre, la proportion d'espèces possédant une masse molaire comprise entre 162g/mol et 250g/mol est de 7,0% en absence de catalyseur. Cette valeur augmente à mesure que la masse de catalyseur utilisée augmente pour atteindre 16,0% pour un ratio de 5 : 1. Ce résultat suggère que le catalyseur Ce/C_{norit} catalyse la formation de molécules possédant une masse molaire comprise sur cette gamme. Cette observation semble aller dans le même sens que les résultats obtenus en GCxGC-MS puisque cette gamme inclut, par exemple, le 4-propylguaiaicol (M_{4-propylguaiaicol} = 166g/mol) qui est très fortement catalysé en présence de Ce/C_{norit}.

Enfin, les masses molaires moyennes de ces bio-huiles ont été déterminées à partir du calcul présenté au chapitre 2. Celles-ci valent respectivement 561g/mol, 458g/mol, 454g/mol et 438g/mol pour les bio-huiles obtenues sans catalyseur et avec des ratios massiques de 13 : 1 ; 7 : 1 et 5 : 1. Ce résultat suggère que le catalyseur réduit la proportion d'oligomères ou diminue leur degré de polymérisation.

En conclusion, les analyses effectuées sur les bio-huiles ont permis de mieux appréhender les mécanismes de désoxygénation qui ont lieu au cours du craquage catalytique. Plus particulièrement, nous avons montré que le catalyseur Ce/C_{norit} réduit fortement les teneurs en molécules très oxygénées telles que l'acide formique (O/C_{acide formique} = 2) et l'acide acétique (O/C_{acide acétique} = 1). De plus, l'augmentation des rendements en dérivés phénoliques confirme que ce catalyseur favorise le craquage des monomères aromatiques pour former des espèces aromatiques moins substituées. D'autre part, la diminution de la masse molaire moyenne des espèces dans les bio-huiles obtenues en présence de catalyseur souligne que ce dernier influence les mécanismes de dépolymérisation/repolymérisation des oligomères aromatiques et/ou des anhydrosaccharides. Etant donné que la proportion de dérivés phénoliques augmente en présence de catalyseur, deux hypothèses peuvent être envisagées pour expliquer ce phénomène. D'une part, il est probable que le catalyseur agisse directement sur la dépolymérisation de la lignine pyrolytique. D'autre part, nous pouvons aussi supposer que le catalyseur inhibe les mécanismes de repolymérisation. Cependant, des études complémentaires sont requises pour valider ou infirmer ces hypothèses.

IV. Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons souhaité évaluer l'activité des catalyseurs C_{pyro} , Ce/C_{pyro} , Fe/C_{pyro} , Mn/C_{pyro} , C_{norit} , Ce/C_{norit} , Fe/C_{norit} et Mn/C_{norit} sur les mécanismes de désoxygénation des vapeurs de pyrolyse flash. Les analyses effectuées sur ces catalyseurs révèlent la présence de sites catalytiques cristallins nanométriques sur ces deux supports carbonés. Dans le cas des charbons obtenus par pyrolyse de biomasse imprégnée, les cristallites semblent, à la fois, plus petits et mieux dispersés que dans le cas des charbons actifs Norit. Néanmoins, contrairement aux charbons Norit, les charbons de pyrolyse possèdent une surface spécifique et une porosité faibles qui limitent l'accessibilité des sites catalytiques. Malgré cela, les essais effectués sur les molécules modèles montrent que les catalyseurs supportés sur ces deux supports sont actifs.

Plus particulièrement, nous avons montré que la cérine (CeO_2) et la hausmannite (Mn_3O_4) catalysent efficacement la condensation cétonique de l'acide acétique dès 400°C. Les catalyseurs Ce/C_{norit} et Mn/C_{norit} se sont révélés très actifs et remarquablement stables pour catalyser cette réaction. Néanmoins, les résultats obtenus avec Ce/C_{pyro} et Mn/C_{pyro} suggèrent que la faible accessibilité des sites catalytiques limite fortement l'activité de ces catalyseurs. L'importance de l'accessibilité des sites catalytiques est encore plus marquée sur les essais de conversion du guaiacol puisque seuls les trois catalyseurs supportés sur charbons actifs ont permis de convertir significativement le guaiacol en phénol à 400°C. La sélectivité envers la formation de phénol de ces trois catalyseurs évolue dans l'ordre suivant : $Fe/C_{norit} > Ce/C_{norit} > Mn/C_{norit}$. Néanmoins, malgré sa faible sélectivité, le catalyseur Mn/C_{norit} est le plus actif suivi des catalyseurs Ce/C_{norit} et Fe/C_{norit} .

Dans l'optique de convertir des vapeurs de pyrolyse, nous avons sélectionné le catalyseur Ce/C_{norit} qui permet de convertir totalement l'acide acétique tout en étant relativement actif et sélectif pour convertir le guaiacol en phénol. Les essais catalytiques - effectués dans un réacteur catalytique à lit fixe couplé à un réacteur de pyrolyse à lit fluidisé - montrent que ce catalyseur catalyse la désoxygénation partielle des bio-huiles et augmente leurs densités énergétiques. Plus particulièrement, ce catalyseur se révèle actif pour réduire significativement les teneurs des espèces fortement oxygénées telles que les acides carboxyliques. De plus, les analyses effectuées sur les bio-huiles montrent que le catalyseur Ce/C_{norit} catalyse la formation de monomères aromatiques comme l'hydroquinone, les crésols, les diméthylphénols et le phénol. Enfin, ces analyses révèlent que l'emploi de ce catalyseur réduit la masse molaire moyenne de l'huile de pyrolyse, ce qui suggère que celui-ci impacte les mécanismes de dépolymérisation ou de repolymérisation des oligomères aromatiques ou des anhydro-oligosaccharides.

Les résultats de ce chapitre démontrent que les catalyseurs supportés sur charbon peuvent être utilisés comme catalyseurs hétérogènes pour convertir les vapeurs de pyrolyse au cours du craquage catalytique. En outre, les essais effectués sur molécules modèles suggèrent que ces catalyseurs supportés sur charbons sont prometteurs puisqu'ils sont à la fois actifs et stables par comparaison avec des supports de type zéolithes. Une étude comparative de ces deux types de catalyseurs pourrait être envisagée afin de déterminer les avantages et les inconvénients liés à l'emploi de l'un ou l'autre de ces supports catalytiques.

Chapitre 5

**Etude de faisabilité de l'intégration du
craquage catalytique dans la filière
d'hydrodésoxygénation des bio-huiles
pour produire des biocarburants**

Chapitre 5 Etude de faisabilité de l'intégration du craquage catalytique dans la filière d'hydrodésoxygénation des bio-huiles pour produire des biocarburants

L'hydrodésoxygénation (HDO) des bio-huiles obtenues par pyrolyse flash est considérée comme étant la filière de référence pour co-raffiner les bio-huiles avec du pétrole pour produire des biocarburants de 2^{ème} génération [82, 214]. En effet, l'hydrodésoxygénation permet de désoxygéner les bio-huiles jusqu'à une teneur en oxygène suffisamment faible pour envisager un traitement dans des raffineries conventionnelles. L'HDO a lieu en présence de catalyseurs et sous forte pression partielle de dihydrogène afin d'extraire l'oxygène des bio-huiles par déshydratation [75]. Cette étape est coûteuse en raison des conditions de mise en œuvre du procédé et de la consommation importante de dihydrogène et de catalyseurs. Par conséquent, la mise en œuvre d'un procédé amont permettant d'obtenir des bio-huiles partiellement désoxygénées permettrait de réduire en partie le recours à l'hydrodésoxygénation, diminuant ainsi le coût de cette étape.

Nous avons montré au chapitre 3 que l'imprégnation de la biomasse agit sur les mécanismes primaires de pyrolyse mais ne permet pas de réduire la teneur en oxygène des bio-huiles. En revanche, comme étudié au chapitre 4, le craquage catalytique catalyse les réactions de désoxygénation telles que la déshydratation, la décarboxylation et la décarbonylation. Le craquage catalytique peut donc être vu comme un moyen de désoxygéner les bio-huiles en amont de l'HDO.

A l'échelle d'une filière de production de biocarburants, l'intégration d'une étape de craquage catalytique est envisageable. Cependant, cette option est-elle économiquement viable par comparaison avec la filière de référence pour laquelle les bio-huiles sont uniquement désoxygénées par hydrodésoxygénation ? Quelles peuvent être les conséquences de cette option sur la base de critères environnementaux ?

Afin de simplifier l'étude, seule la réponse à cette première interrogation est traitée dans ce chapitre. Celle-ci dépend à la fois du coût, de l'efficacité, de la durée de vie et de la quantité de catalyseur que nécessite cette filière intégrant le craquage catalytique. L'objectif de ce chapitre est donc d'évaluer les conditions minimales requises par les catalyseurs de craquage catalytique - efficacité, durée de vie et coût - en fonction de la quantité utilisée pour s'assurer de la viabilité économique de la filière.

Pour ce faire, nous commençons par décrire en détail la filière de référence ainsi que la filière intégrant une étape de craquage catalytique. Puis, nous déterminons, à partir d'une modélisation des flux matière, les quantités d'H₂ nécessaire à la désoxygénation des bio-huiles en fonction de leurs teneurs en oxygène à l'entrée de l'HDO. Cette modélisation permet par la suite de comparer ces deux filières à partir de critères économiques. Dans un troisième temps, nous proposons une méthode qui permette d'estimer simplement la durée de vie minimale requise pour un catalyseur de craquage catalytique et cela, en fonction de son efficacité, de son coût et en considérant les conditions opératoires employées. Cette méthode est ensuite appliquée à des cas concrets ainsi qu'à des cas plus exploratoires, qui permettent de cibler les caractéristiques que devront posséder les catalyseurs de craquage à développer au cours des prochaines années.

I. Description de la filière de référence et de la filière intégrant le craquage catalytique

1. Présentation de la filière de référence

Les bio-huiles produites par pyrolyse flash possèdent une teneur en oxygène trop élevée pour une utilisation directe en tant que biocarburants. L'une des voies envisagées pour produire des bio-huiles désoxygénées est l'hydrodésoxygénation (HDO) qui consiste à convertir les bio-huiles sous forte pression partielle de dihydrogène et en présence de catalyseurs [69, 75, 76]. L'oxygène présent dans les bio-huiles réagit avec le dihydrogène pour former de l'eau⁶⁵. Après séparation de l'eau et de la fraction d'huile hydrotraitée, cette dernière est envoyée vers une unité de raffinage conventionnelle pour être convertie en biocarburants. Par la suite, la filière de conversion des bio-huiles par hydrodésoxygénation, représentée sur la figure 79, est considérée comme étant la filière de référence. Les données technico-économiques relatives à la production de bio-huiles par pyrolyse flash sont issues de l'étude du projet PRECOND (ANR-05-BIOE-008) alors que les données correspondant à l'HDO et au raffinage proviennent de l'étude du laboratoire NREL [82].

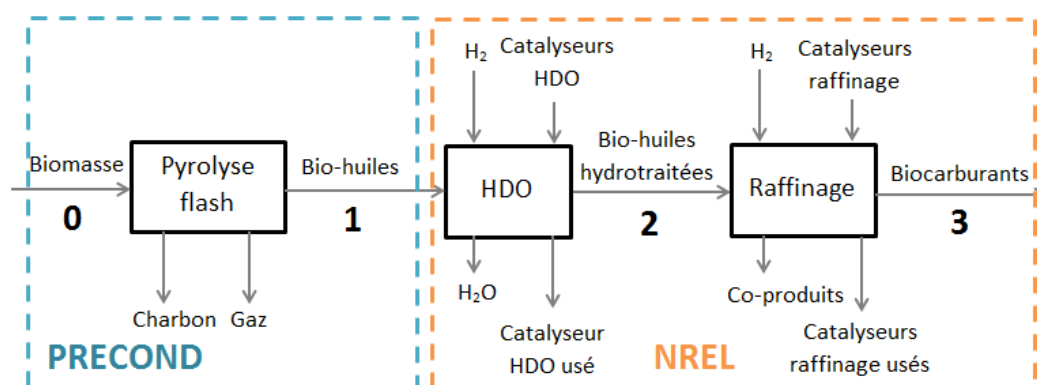


Figure 79 Filière de référence de production de biocarburants par hydrodésoxygénation d'huiles de pyrolyse. L'unité d'HDO peut être alimentée par une ou plusieurs unités de pyrolyse flash néanmoins, seule une unité de pyrolyse flash est représentée sur ce schéma. Les données de la pyrolyse flash proviennent de l'étude technico-économique PRECOND (ANR-05-BIOE-008) alors que celles de l'hydrodésoxygénation et du raffinage sont issues d'une étude du laboratoire NREL [82]

L'objectif de l'étude PRECOND est de déterminer le coût moyen de production de l'huile de pyrolyse par pyrolyse flash de biomasse. Les auteurs de cette étude font l'hypothèse que la biomasse est convertie dans un réacteur de pyrolyse flash à lit fluidisé d'une capacité de 200T/j de biomasse. La biomasse lignocellulosique est dans un premier temps séchée à 10% et broyée ($5\text{mm} < \phi < 10\text{mm}$). La pyrolyse a lieu à 450°C (à 1atm) et les rendements en bio-huiles⁶⁶, en charbon et en gaz valent respectivement 72,1%, 16,2% et 11,7% (par différence). Dans cette étude, nous nous appuyons sur

⁶⁵ L'hydrodésoxygénation (HDO) est un processus très similaire à l'hydrodésulfuration (HDS), mis en œuvre dans les raffineries pour réduire la teneur en soufre des produits pétroliers. L'HDO et l'HDS ont lieu sous très forte pression de H_2 . L'oxygène et le soufre sont soutirés sous forme respectivement d'eau et de H_2S .

⁶⁶ Selon cette étude, la teneur en eau des bio-huiles est de 23%.

un scénario qui démontre que la combustion des gaz et d'une partie des charbons⁶⁷ permet de fournir l'énergie thermique nécessaire à la pyrolyse et au séchage.

L'étude technico-économique sur l'HDO proposée par le laboratoire NREL [82] est basée sur une unité de production d'une capacité de 8800barils/jour d'huile de pyrolyse, soit près de 1670TJ^{68} . L'alimentation d'une telle unité de production de biocarburants nécessiterait d'être alimentée par environ onze unités de pyrolyse flash, placées à proximité des lieux de production de la biomasse.

D'après l'étude du laboratoire NREL, l'hydrodésoxygénation des bio-huiles a lieu sous forte pression de H_2 et en présence de catalyseurs supportés sur charbons actifs [82]. Ceci est justifié par le fait que les catalyseurs supportés sur charbons actifs sont plus stables et se désactivent moins vite que ceux supportés sur alumine [76, 114]. Afin de limiter la désactivation des catalyseurs par cokéfaction, les bio-huiles passent par plusieurs réacteurs successifs⁶⁹ [76]. Les bio-huiles sont dans un 1^{er} temps acheminées vers le réacteur de stabilisation qui fonctionne à 140°C sous 85 bars. Les espèces les plus réactives sont ensuite converties dans le 1^{er} étage d'hydrotraitement à 170°C et 140 bars alors que dans le 2^{ème} étage, la conversion a lieu à 400°C et 140 bars [76]. Selon les auteurs de cette étude, les catalyseurs utilisés dans le réacteur de stabilisation et le 1^{er} étage d'hydrotraitement sont des catalyseurs au ruthénium alors que ceux du 2^{ème} étage sont des catalyseurs au molybdène [82]. La durée de vie de ces catalyseurs est supposée égale à 1 an. Selon cette étude, les bio-huiles hydrotraitées sont ensuite converties en biocarburants de 2^{ème} génération dans une raffinerie conventionnelle constituée d'un réacteur d'hydrocraquage et de deux colonnes de distillation fonctionnant à pression atmosphérique et sous vide [82].

Cette filière de référence peut être mise en œuvre pour produire des biocarburants de 2^{ème} génération [43, 69, 214, 215]. Cependant, il convient de rappeler que l'hydrodésoxygénation est une étape coûteuse, en raison notamment de la consommation importante de dihydrogène. Il est donc souhaitable de réduire la consommation de H_2 en désoxygénant partiellement les bio-huiles en amont de l'hydrodésoxygénation. Etant donné que le craquage catalytique favorise la désoxygénation des bio-huiles - par décarboxylation, par déshydratation et par décarbonylation -, est-il envisageable de coupler la pyrolyse flash à une étape de craquage catalytique des vapeurs de pyrolyse ? Cette alternative permet-elle de réduire les coûts d'opération à l'échelle de la filière ? Pour répondre à cette problématique, nous proposons dans la sous-partie suivante, d'intégrer un réacteur de craquage catalytique en aval de la pyrolyse flash et en amont de l'hydrodésoxygénation.

2. Présentation de la filière intégrant le craquage catalytique

Dans cette sous-partie, nous considérons la filière présentée sur la figure 80, constituée d'une première étape de pyrolyse flash suivie du craquage catalytique des vapeurs. Les huiles sont ensuite transportées vers le réacteur d'hydrodésoxygénation (HDO), puis, les bio-huiles hydrotraitées sont converties en biocarburants dans une unité de raffinage.

⁶⁷ Selon cette étude, la combustion des gaz et d'environ 2/3 des charbons produits permet de couvrir les besoins en chaleur.

⁶⁸ En considérant une masse volumique des bio-huiles d'environ 1200kg/m^3 .

⁶⁹ Sur la figure 79, les réacteurs successifs sont inclus dans la « boîte noire » HDO.

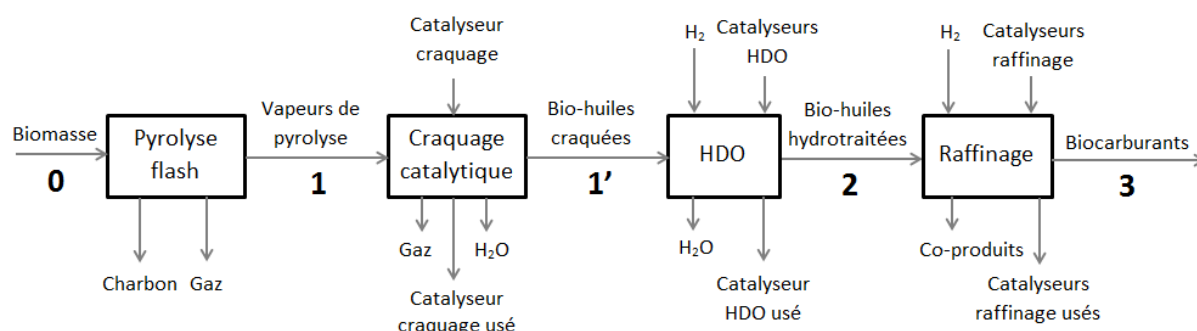


Figure 80 Schéma bloc de la filière de production de biocarburants intégrant le craquage catalytique. Cette filière est constituée d'une étape de pyrolyse flash, de craquage catalytique, d'hydrodésoxygénation (HDO) et de raffinage

En se projetant sur cette filière, notons que le réacteur de craquage catalytique est nécessairement situé sur le lieu de production des bio-huiles. Nous considérons qu'il s'agit d'un réacteur contenant un lit fixe de catalyseur même si, en pratique, il est aussi possible de placer directement le catalyseur dans le réacteur de pyrolyse à lit fluidisé [100]. Le craquage catalytique a lieu entre 300°C et 600°C à pression atmosphérique [69]. Les catalyseurs sont généralement supportés sur zéolithes [69], cependant, nous avons vu au chapitre 4 que des catalyseurs supportés sur charbons actifs peuvent aussi être employés. Il est bien accepté qu'une augmentation de la température de craquage catalytique entraîne une augmentation des rendements en CO₂ et en CO ce qui permet de réduire la teneur en oxygène des bio-huiles craquées (débit 1'). Néanmoins, une température trop élevée favorise la formation de coke [69] ce qui suggère que les conditions opératoires doivent être ajustée pour favoriser la désoxygénation tout en limitant la désactivation du catalyseur.

Comme évoqué précédemment, le craquage catalytique permet de réduire la teneur en oxygène des bio-huiles ce qui entraîne une réduction de la consommation de dihydrogène au cours de l'HDO. Or, notons que, lorsque l'oxygène est retiré par décarbonylation et par décarboxylation, le craquage catalytique occasionne une perte de carbone. Par conséquent, à l'échelle de la filière, ceci entraîne une surconsommation de bio-huiles de pyrolyse flash. Autrement dit, le craquage catalytique diminue la consommation de H₂ mais augmente mécaniquement la consommation d'huile de pyrolyse requise pour produire une quantité donnée d'huile hydrotraitée.

II. Modélisation de l'intégration du craquage catalytique dans une filière de production de biocarburants

Dans cette partie, nous étudions en détail l'impact du craquage catalytique sur les flux de matière d'une filière de production de biocarburants. Puis, à partir des données technico-économiques des deux études présentées précédemment, nous nous interrogeons sur la viabilité économique de la filière intégrant le craquage catalytique par comparaison avec la filière de référence.

1. Cadre de l'étude

Dans cette étude, nous nous focalisons sur l'impact qu'exerce le craquage catalytique sur l'intensité de l'hydrodésoxygénation (figure 81) en aval de l'étape de pyrolyse flash et en amont l'étape de raffinage.

La comparaison des deux filières requiert de rapporter les calculs à une quantité donnée d'huile hydrotraitee dont nous supposons que la formule est CH_2 (**hypothèse a**). Cette hypothèse est confortée expérimentalement par les travaux d'Elliott *et al.* [76] qui rapportent des ratios H/C des huiles hydrotraitees compris entre 1,5 et 2 et des teneurs en oxygène négligeables. De plus, notons que l'hypothèse d'une formule brute égale à CH_2 a déjà été effectuée par Mortensen *et al.* [69] et par Bridgwater [90].

Par conséquent, l'unité fonctionnelle retenue dans cette étude est de produire 1T/h d'huile hydrotraitee de formule brute CH_2 .

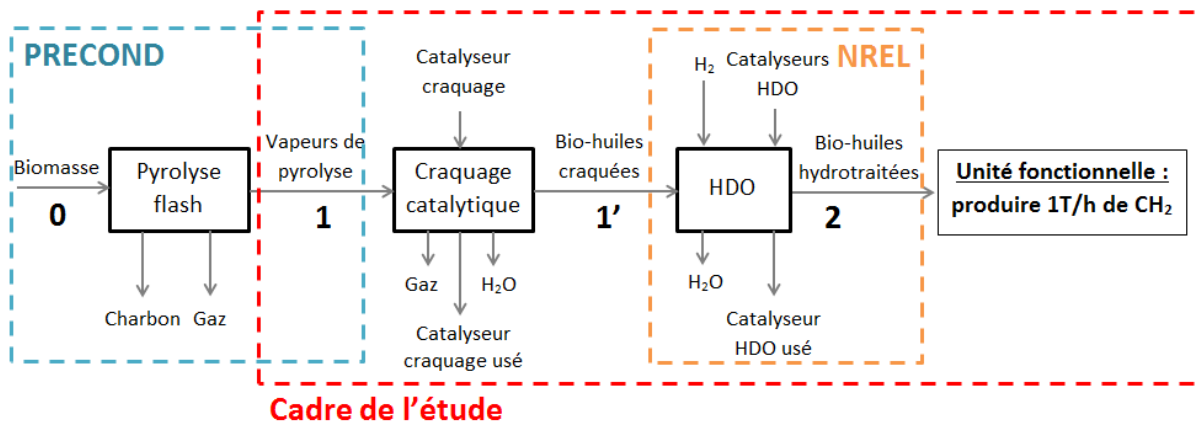


Figure 81 Définition du cadre de l'étude dans le cas de la filière intégrant le craquage catalytique

Les débits de sortie des réacteurs de pyrolyse, de craquage catalytique et d'HDO sont notés respectivement 1, 1' et 2.

2. Modélisation des flux de matières

Afin de modéliser la filière présentée sur la figure 81, nous faisons les hypothèses suivantes :

- Les vapeurs de pyrolyse (débit 1) contiennent 17,9% d'eau et leur formule brute - exprimée sur base sèche - est $\text{CH}_{1,43}\text{O}_{0,54}$ (**hypothèse b**). Ces données correspondent à la composition de l'huile de pyrolyse obtenue à partir d'eucalyptus dans le réacteur à lit fluidisé en absence de catalyseur (Essai « biomasse brute » du chapitre). En comparaison, dans le projet PRECOND, le réacteur de pyrolyse flash est alimenté avec du bois séché à 10% (essence non

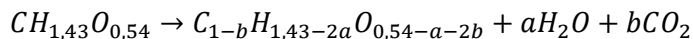
précisée) et l'huile obtenue contient 23% d'eau. Cependant, comme l'écart est faible, cette hypothèse a peu d'impact.

- La désoxygénation des vapeurs par craquage catalytique a lieu par déshydratation et par décarboxylation mais la décarbonylation est considérée comme négligeable (**hypothèse c**).
- Les besoins en chaleur du réacteur de craquage catalytique sont négligeables (**hypothèse d**). Cette hypothèse est justifiée par le fait que la température des vapeurs de pyrolyse flash envoyées dans le réacteur de craquage est proche de la température de craquage catalytique. De plus, l'enthalpie de réaction est négligeable [43].
- La quantité de H_2 nécessaire à l'HDO pour convertir l'huile issue du craquage catalytique en CH_2 (cf équation 28) est stœchiométrique (**hypothèse e**).
- La consommation de catalyseurs d'hydrodésoxygénation est proportionnelle au débit de H_2 requis au cours de l'HDO (**hypothèse f**). Cette hypothèse permet de tenir compte du fait que l'économie d' H_2 induite par le craquage catalytique se répercute sur la consommation de catalyseur.
- Les besoins en chaleur nécessaire à l'HDO sont négligeables ce qui est justifié par le fait que l'hydrodésoxygénation est une réaction exothermique [69]. De plus, les faibles quantités d'énergie électrique requise pour alimenter les compresseurs sont négligées (**hypothèse g**).

La validité des hypothèses c et e qui sont des hypothèses fortes est discutée à la fin de cette sous-partie.

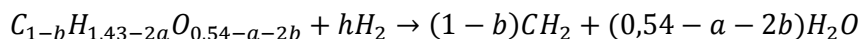
a. Construction du modèle

En supposant que la désoxygénation des bio-huiles a lieu par déshydratation et par décarboxylation (d'après l'hypothèse c), la réaction du craquage catalytique peut être décrite suivant l'équation 27. Les coefficients stœchiométriques⁷⁰ de l'eau et du CO_2 sont notés respectivement a et b.



Équation 27 Equation chimique du craquage catalytique

L'huile de pyrolyse obtenue par craquage catalytique est ensuite convertie en CH_2 par hydrodésoxygénation (équation 28). La quantité de H_2 nécessaire à l'HDO (coefficient h) est supposée stœchiométrique (d'après l'hypothèse e). D'autre part, $C_{1-b}H_{1,43-2a}O_{0,54-a-2b}$ représente la formule brute de l'huile de pyrolyse obtenue par craquage catalytique.



Équation 28 Equation chimique de l'hydrodésoxygénation d'une huile provenant du craquage catalytique en considérant que le produit final possède la formule brute CH_2

En équilibrant l'équation 28, nous obtenons que $h = 0,825 - 3b$. Ce résultat est particulièrement intéressant puisqu'il signifie que la consommation de dihydrogène requise pour obtenir CH_2 dépend uniquement de la décarboxylation catalysée au cours du craquage catalytique. Autrement dit, même si la déshydratation permet de désoxygéner les bio-huiles par craquage catalytique, la perte

⁷⁰ Avec $a \geq 0$, $b \geq 0$ et $-a/2 + 0,27 \geq b$

d'hydrogène - sous forme d'eau - doit être compensée par un apport de H₂ plus important pour produire des bio-huiles hydrotraitées de formule brute CH₂ (d'après l'hypothèse a).

A partir de ces équations, nous pouvons déterminer le rendement global - rendement du débit 2/débit 1 - incluant le craquage catalytique et l'HDO. Ce rendement est noté η_{21} . Les débits massiques sont notés \dot{m} .

$$\eta_{21} = \frac{\dot{m}_2}{\dot{m}_{1,bs}} = \frac{(1-b)M_{CH_2}}{M_{CH_{1,43}O_{0,54}}} \approx 0,633(1-b) \text{ (sur base sèche)}$$

Équation 29 Calcul du rendement du craquage catalytique couplé à l'HDO par rapport à l'huile de pyrolyse (rendement du débit 2/débit 1)

Les débits en bio-huile et en H₂ nécessaires pour produire 1T/h d'huile hydrotraitée sont calculés à partir des équations 30, 31 et 32. Nous distinguons $\dot{m}_{1,bs}$ et $\dot{m}_{1,bh}$ qui sont respectivement les débits de vapeurs de pyrolyse (débit 1) exprimés sur base sèche et sur base humide en supposant que la teneur en eau des vapeurs est de 17,9% (d'après l'hypothèse a). Nous faisons l'hypothèse que la consommation de H₂ est stœchiométrique (d'après l'hypothèse e), c'est-à-dire qu'une mole d'huile de pyrolyse issue du craquage catalytique requiert l'emploi de h moles de H₂.

$$\dot{m}_{1,bs} = \frac{\dot{m}_2}{\eta_{21}} \approx \frac{1}{0,633(1-b)}$$

Équation 30 Calcul du débit massique d'huile de pyrolyse (débit 1) sur base sèche

$$\dot{m}_{1,bh} = \frac{\dot{m}_1}{(1-17,9\%)} \approx \frac{1}{0,520(1-b)}$$

Équation 31 Calcul du débit massique d'huile de pyrolyse (débit 1) sur base humide

$$\dot{m}_{H_2} = \dot{m}_1 h \frac{M_{H_2}}{M_{CH_{1,43}O_{0,54}}} \approx 0,143 \frac{0,825-3b}{1-b}$$

Équation 32 Calcul du débit massique de dihydrogène nécessaire à l'HDO

Les débits d'huile de pyrolyse et de dihydrogène (équations 30, 31 et 32) dépendent uniquement du coefficient stœchiométrique du CO₂ (noté b). Autrement dit, le coefficient b peut être virtuellement considéré comme étant le « curseur » de l'intensité du craquage catalytique⁷¹. Afin de faciliter la lecture, il nous paraît pertinent de normaliser ce coefficient b (le coefficient b normalisé est noté I_{craquage}). Etant donné que la valeur maximale du coefficient b est de 0,27⁷², le coefficient I_{craquage} est défini comme suit :

$$I_{\text{craquage}} = \frac{b}{b_{\max}} = \frac{b}{0,27}$$

Équation 33 Calcul de la valeur I_{craquage} à partir du coefficient de décarboxylation (coefficient b)

⁷¹ Un coefficient b élevé signifie que le craquage est particulièrement efficace et que l'hydrodésoxygénation est peu intense. A l'inverse, un coefficient b faible signifie que la désoxygénation a principalement lieu au cours de l'hydrodésoxygénation.

⁷² Dans ce cas (théorique), la désoxygénation est totale et a lieu uniquement par décarboxylation pendant le craquage catalytique.

Les débits de bio-huiles et de dihydrogène requis pour produire 1T/h de bio-huiles hydrotraités (CH_2) sont donnés sur le tableau 21. Les valeurs relatives à la filière de référence sont calculées en considérant que les coefficients a et b sont nuls ce qui implique que I_{craquage} est égal à 0%.

Filière Intensité du craquage catalytique	Référence -	Intégrant le craquage catalytique			
		25%	50%	75%	100%
Coefficient stoechiométrique du CO_2 , b	0	0,0675	0,135	0,2025	0,27
Rendement global (craquage catalytique + HDO) ⁷³ , η_{21} (%)	63,3%	59,0%	54,8%	50,5%	46,2%
Consommation bio-huile sur base humide, $\dot{m}_{1,bh}$ (T/h)	1,9	2,1	2,2	2,4	2,6
Consommation H_2 , \dot{m}_{H_2} (kg/h)	118	95	69	39	3
Ratio $\dot{m}_{1,bh}/\dot{m}_{\text{H}_2}$ (%)	6,1%	4,6%	3,1%	1,6%	0,1%

Tableau 21 Rendements de l'HDO et consommations de bio-huile et de H_2 pour produire 1T/h d'huile de pyrolyse hydrotraitée (CH_2) en fonction de l'intensité du craquage catalytique

Dans le cas de la filière de référence, la quantité de dihydrogène requise pour produire 1T/h de CH_2 est de 118kg/h pour un débit de bio-huile de 1,9T/h. Ceci correspond à un ratio H_2 /bio-huile de 6,1%.

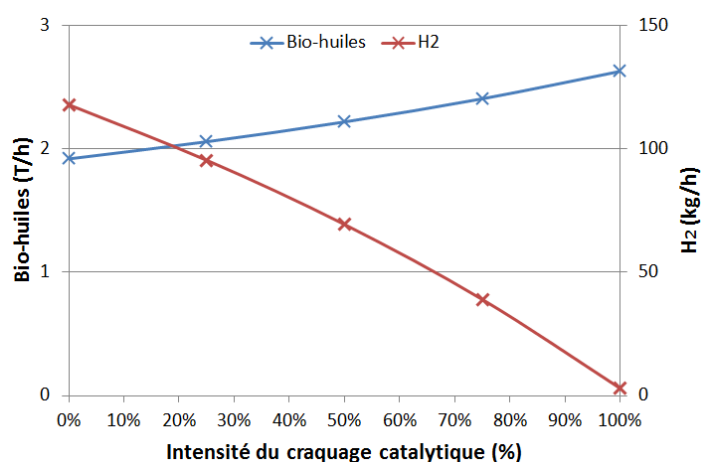


Figure 82 Consommations de bio-huiles et de H_2 pour produire 1T/h d'huile de pyrolyse hydrotraitée (CH_2) en fonction de l'intensité du craquage catalytique

Par rapport à cette filière de référence, les résultats présentés sur la figure 82 montrent qu'une augmentation de l'intensité du craquage entraîne une diminution sensible de la consommation de dihydrogène mais résulte à l'inverse en une augmentation de la consommation de bio-huiles. Ceci provient du fait qu'une augmentation du craquage catalytique provoque une perte d'atomes de carbone - par décarboxylation - qui est compensée par une surconsommation de bio-huiles pour produire 1T/h de bio-huiles hydrotraitées. La surconsommation d'huile de pyrolyse pour un craquage catalytique de 25% est de +7%. Cette valeur atteint +16% et +25% pour des intensités de craquage de 50% et 75%. D'autre part, l'économie de dihydrogène est respectivement de -20%, -42% et -77% pour des intensités de craquage de 25%, 50% et 75%.

⁷³ Exprimé sur base sèche

b. Limites du modèle

Dans cette sous-partie, nous discutons des limites des hypothèses les plus fortes (d'après les hypothèses c et e) afin d'établir la solidité du modèle proposé.

Afin de valider l'hypothèse e, qui présuppose que la consommation de H_2 a lieu de manière stœchiométrique au cours de l'HDO, nous comparons les résultats du tableau 21 à des données de la littérature. Selon les résultats de ce tableau, nous obtenons un ratio massique H_2 /bio-huile de 6,1% dans le cas de la filière de référence. En comparaison, Elliott *et al.* [76] ont obtenu expérimentalement une consommation de $669 L_{H_2}/L_{bio-huile}$ pour une huile hydrotraitee - en présence d'un catalyseur NiMoS - possédant un ratio molaire H/C égal à 1,94. En supposant que la densité des bio-huiles est de 1,2kg/L et à partir d'un volume molaire pris à 0°C ($V_m(0^\circ C) = 22,4 L/mol$), ce résultat correspond à un ratio massique H_2 /bio-huile de 7,2% ce qui est très proche de la valeur que nous calculons. Ceci confirme la solidité de cette hypothèse.

La deuxième hypothèse forte que nous souhaitons discuter est l'hypothèse c, qui suppose que la désoxygénation a lieu par déshydratation et par décarboxylation mais pas par décarbonylation. Pour justifier cette hypothèse, nous nous reportons aux résultats obtenus au chapitre 4 avec le catalyseur Ce/C_{norit} (ratio 5 : 1). Dans ce cas, les rendements en CO, en CO₂ et en eau sont respectivement de 6,2%, 10,5% et 14,3%. En comptabilisant uniquement l'oxygène⁷⁴, ces rendements sont alors de 3,5%, 7,6% et 12,7% ce qui montre que la décarboxylation et la déshydratation transportent respectivement deux fois et trois fois plus d'oxygène que la décarbonylation et conforte ainsi notre hypothèse. Enfin, nous noterons que cette hypothèse a déjà été émise par Bridgwater [90] et par Mortensen *et al.* [69] pour calculer les rendements théoriques du craquage catalytique.

En étudiant plus en détail cette hypothèse c, remarquons que le modèle que nous proposons autorise les cas extrêmes de déshydratation pure et de décarboxylation pure. Néanmoins, en pratique, ces cas ne sont pas observés et la désoxygénation a lieu à la fois par déshydratation (coefficient a) et par décarboxylation (coefficient b). Or, d'après l'équation 34, ces coefficients stœchiométriques sont liés par l'inégalité suivante :

$$a \leq 2 (0,27 - b)$$

Équation 34 Inégalité liant les coefficients de déshydratation (coefficient a) et de décarboxylation (coefficient b)

D'après Mortensen *et al.* le ratio molaire « déshydratation/décarboxylation » (a/b) est égal à 2 [69] alors que Bridgwater considère que ce ratio est de 0,86 [90]. Il convient de rappeler que les valeurs proposées par ces deux auteurs ne reposent pas sur des considérations théoriques mais proviennent plutôt d'observations empiriques. En faisant apparaître le ratio a/b et l'intensité catalytique dans l'équation 34, nous obtenons :

$$I_{craquage} \leq \frac{2}{2 + \frac{a}{b}}$$

Équation 35 Valeur maximale de l'intensité du craquage en fonction du ratio « déshydratation/décarboxylation » (ratio a/b)

⁷⁴ Par exemple, pour le CO, le rendement de 6,2% est multiplié par 16/28 (car les masses molaires et atomiques de l'oxygène et du CO sont respectivement de 16g/mol et de 28g/mol).

Cette équation montre que l'intensité du craquage catalytique est limitée par le ratio a/b. Formulé autrement, ce résultat indique qu'une intensité de craquage de 100% ne pourrait être obtenue que par décarboxylation pure (a = 0 et b = 0,27). En supposant que le ratio est égal à 0,86 [90], l'intensité maximale du craquage catalytique est de 70% alors que celle-ci est limitée à 50% si le ratio a/b vaut 2 [69].

Après avoir proposé une modélisation des flux de matière de ces filières, nous souhaitons, dans le paragraphe suivant, examiner les critères de viabilité économique de la filière.

3. Evaluation économique des deux filières

L'évaluation d'une filière à partir de critères économiques requiert d'estimer à la fois les coûts des charges financières (investissement amorti sur n années, CAPEX...), des charges fixes (main d'œuvre, assurance...) et des charges variables (transport, consommation de H₂ et de bio-huiles...). Afin de simplifier l'étude, nous faisons l'hypothèse que les charges financières et que les charges fixes sont égales entre la filière de référence et la filière intégrant le craquage catalytique (**hypothèse h**). Ceci signifie que nous négligeons les coûts d'investissement nécessaires à la construction du réacteur de craquage catalytique ainsi que les coûts liés à son entretien. En outre, nous négligeons les coûts liés au transport des bio-huiles en considérant que celles-ci sont produites à une distance raisonnable de l'installation d'hydrodésoxygénation et de raffinage (**hypothèse i**). Par conséquent, les deux filières peuvent être comparées en comparant uniquement les charges variables qui se limitent aux coûts d'approvisionnement en bio-huiles et dihydrogène ainsi qu'au coût des catalyseurs pour l'HDO et pour le craquage catalytique.

L'objectif de ce paragraphe est d'évaluer si la filière intégrant le craquage catalytique est économiquement viable par rapport à la filière de référence. Pour cela, nous commençons par déterminer le coût des charges variables de la filière de référence. Etant donné que ce calcul dépend des hypothèses des deux études technico-économiques mentionnées précédemment, une étude de sensibilité est proposée.

a. Coûts de fonctionnement de la filière de référence

Le coût des charges variables de la filière de référence (appelé $\dot{P}_{\text{filière référence}}$) est calculé à partir de l'équation 36. Celui-ci dépend du coût de l'huile de pyrolyse et du coût des charges variables de l'hydrodésoxygénation, notés respectivement $\dot{P}_{\text{bio-huile}}$ et \dot{P}_{HDO} et exprimés en euros par heure.

$$\dot{P}_{\text{filière référence}} = \dot{P}_{\text{bio-huile}} + \dot{P}_{\text{HDO}}$$

Équation 36 Calcul du coût des charges variables de la filière de référence

Etant donné que l'apport d'énergie électrique au cours de l'HDO est négligé (d'après l'hypothèse g), son coût dépend de la consommation de H₂ et de catalyseurs. Nous définissons les coefficients $K_{\text{bio-huile}}$, K_{H_2} et $K_{\text{cata HDO}}$ qui représentent le coût des matières premières (bio-huiles, dihydrogène et catalyseurs d'HDO). Ces valeurs sont exprimées en euros par tonne. L'équation 37 s'exprime alors sous la forme :

$$\dot{P}_{\text{filière référence}} = K_{\text{bio-huile}} \dot{m}_{1,bh} + (K_{\text{H}_2} \dot{m}_{\text{H}_2} + K_{\text{cata HDO}} \dot{m}_{\text{cata HDO}})$$

Équation 37 Calcul du coût de fonctionnement de la filière de référence en fonction des débits de bio-huiles, ainsi que des débits de dihydrogène et de catalyseurs nécessaires à l'HDO

D'après le projet PRECOND, le coût de production de l'huile de pyrolyse - $K_{\text{bio-huile}}$ - est estimé à 230€/T_{bio-huile}. Le coût du dihydrogène n'est pas renseigné dans l'étude du laboratoire NREL puisque cette étude suppose que le dihydrogène est produit sur site par reformage à la vapeur de gaz naturel. Pour simplifier l'approche, nous avons fixé le coût du dihydrogène - K_{H_2} - 2455€/T_{H₂} en nous appuyant sur un document du département de l'énergie américain⁷⁵ [216]. Selon l'étude NREL, les catalyseurs Ru/C et Mo/C coûtent respectivement 118071€/T et 30502€/T [82]. Cette étude suppose en outre que 84T de Ru/C et 95T de Mo/C permettent de catalyser 1679T/jour d'huile de pyrolyse et que la durée de vie de ces catalyseurs est de 1an (voir détails du calcul dans l'annexe L). Néanmoins, l'hypothèse effectuée par les auteurs de ce rapport est discutable car en pratique, la durée de vie de ces catalyseurs ne dépasse pas 100h [76]. Par conséquent, dans le calcul détaillé en annexe, nous avons supposé que la durée de vie des catalyseurs de HDO est de 1000h (**hypothèse j**). Etant donné que la durée de vie de ces catalyseurs impacte fortement le coût de l'hydrodésoxygénation, la sensibilité de ce paramètre est étudiée dans la sous-partie suivante.

Nous avons fait l'hypothèse que la consommation en catalyseurs de HDO est proportionnelle au débit de H₂ requis au cours de l'HDO (selon l'hypothèse f). Cette hypothèse permet de définir un coût moyen de l'HDO - noté K_{HDO} - qui tient compte à la fois du coût du H₂ - K_{H_2} -, du coût des catalyseurs de HDO en fonction de leur durée de vie - $K_{\text{cata HDO}}$ -, cependant, par commodité cette valeur est exprimée en €/T_{H₂}. A partir de cette hypothèse, l'équation 37 devient :

$$\dot{P}_{\text{fil} \text{ère} \text{ r} \text{é} \text{f} \text{é} \text{r} \text{e} \text{n} \text{c} \text{e}} = K_{\text{bio-huile}} \dot{m}_{1,bh} + K_{\text{HDO}} \dot{m}_{\text{H}_2}$$

Équation 38 Calcul du coût de fonctionnement de la filière de référence en fonction des débits de bio-huiles et des débits de dihydrogène. Les coûts des charges variables de l'HDO (H₂ et catalyseurs) sont inclus dans le K_{HDO} (exprimé en €/T_{H₂})

Selon, nos calculs (présentés dans l'annexe L) le coût de l'HDO - K_{HDO} - est estimé à 5460€/T_{H₂}. A partir de ces données et des débits de bio-huiles et de H₂ calculés précédemment, le coût des charges variables de la filière de référence est de 1086€/h (ce qui correspond à 1086€/T d'huile hydrotraitée). Ce coût provient à 40% du coût des bio-huiles alors que le coût de l'HDO représente 60%.

Dans la sous-partie suivante, nous faisons varier les coûts de production des bio-huiles ainsi que le coût de l'HDO afin d'étudier la sensibilité de ces paramètres.

b. Sensibilité des paramètres sur l'évaluation économique de la filière de référence

Le coût des charges variables de la filière de référence dépend du coût de production des bio-huiles et du coût de l'HDO qui découle à la fois au coût de l'H₂ et au coût des catalyseurs de HDO. Le coût de l'H₂ que nous nous sommes fixés (2455€/T_{H₂}) est assez peu variable car celui-ci est produit dans des installations matures qui offrent aux auteurs de l'étude en question [216] un retour d'expérience suffisant. En revanche, le coût de production des bio-huiles ainsi que les coûts liés à la consommation de catalyseurs d'HDO proviennent d'études technico-économiques se basant sur des technologies en voie de développement industriel. Par conséquent, seuls ces deux paramètres sont étudiés dans cette étude de sensibilité.

⁷⁵ Cette valeur a été obtenue en supposant un taux de conversion que 1€ = 1,12\$ (cours octobre 2015)

Comme évoqué précédemment, le coût des catalyseurs d'HDO dépend de leur durée de vie (fixée à 1000h dans cette étude). Pour effectuer le calcul de sensibilité, nous faisons varier ce paramètre entre 100h et 1 an, c'est-à-dire entre la limite expérimentale actuelle [76] et la valeur envisagée à plus long terme à l'échelle d'une filière [82]. De plus, selon l'étude du projet PRECOND, le coût de production de l'huile de pyrolyse de 230€/T est calculé en tenant compte d'un coût de la biomasse de 70€/T. Cependant, cette étude souligne que des coûts de 172€/T et de 287€/T seraient obtenus si la biomasse coûtait respectivement 40€/T et 100€/T. Nous faisons donc varier le coût de production des bio-huiles entre ces deux valeurs. L'étude de sensibilité du coût des charges variables de la filière de référence est présentée sur le tableau 22.

		d_{cata HDO}					
		100h	1 mois	1000h	3 mois	6 mois	1 an
K_{bio-huile} (€/T)	172	4165	1 106	975	782	701	661
	200	4219	1 160	1 029	836	755	715
	230	4277	1 218	1 086	894	813	772
	260	4334	1 275	1 144	952	871	830
	287	4386	1 327	1 196	1 003	923	882

Tableau 22 Etude de sensibilité du coût des charges variables de la filière de référence (en €/h) en fonction du coût de l'huile de pyrolyse et de la durée de vie des catalyseurs de HDO qui influencent le coût de l'HDO. Les valeurs sont rapportées à la production d'1T/h de CH₂. Le cas retenu dans cette étude est obtenu avec un coût de production de l'huile de pyrolyse de 230€/T et une durée de vie des catalyseurs de HDO de 1000h ce qui correspond à un coût de l'HDO de 5460€/T_{H2} (en supposant que le coût de production de H₂ est de 2455€/T_{H2})

Cette étude de sensibilité met en avant que le coût des charges variables dépend très fortement de la durée de vie des catalyseurs de HDO puisque celui-ci varie d'un facteur 4 entre une durée de vie de 1000h et de 100h. Cependant, rappelons que l'hypothèse « d_{cata HDO} = 100h » découle d'un résultat expérimental et ne peut en aucun cas être envisagé à l'échelle d'une filière. En revanche, les variations du coût de production des bio-huiles induisent un écart de +/- 10% par rapport à un coût de 230€/T (en fixant d_{cata HDO} à 1000h), ce qui est négligeable au regard des variations engendrées par la durée de vie du catalyseur de HDO.

Dans la suite de cette étude nous fixons le coût des charges variables de la filière de référence à 1086€/h, soit 1086€/T_{CH2}.

c. Détermination du coût du craquage maximal acceptable en fonction de l'intensité du craquage catalytique

Dans cette sous-partie, nous comparons le coût des charges variables de la filière intégrant le craquage catalytique à celui déterminé dans le cas de la filière de référence. Ce coût est calculé à partir de l'équation 39 :

$$\dot{P}_{\text{filière craquage}} = \dot{P}_{\text{bio-huile}} + \dot{P}_{\text{craquage}} + \dot{P}_{\text{HDO}}$$

Équation 39 Calcul du coût des charges variables de la filière intégrant le craquage catalytique

Pour que la filière soit économiquement viable, il faut que le coût de la filière intégrant le craquage catalytique soit inférieur au coût de la filière d'hydrodésoxygénation seule, c'est-à-dire que :

$$\dot{P}_{\text{filière craquage}} \leq \dot{P}_{\text{filière référence}}$$

Équation 40 Condition de viabilité économique de la filière de craquage catalytique

Le tableau 23 présente les coûts de l'hydrodésoxygénation - \dot{P}_{HDO} - et des bio-huiles - $\dot{P}_{bio-huile}$ - dans le cas de la filière de référence ainsi que pour la filière intégrant le craquage catalytique (avec des intensités de craquage de 25%, 50%, 75% et 100%). A partir de ces valeurs, nous calculons le coût maximal acceptable du craquage catalytique (noté $\dot{P}_{craquage\ max}$) pour que la filière soit économiquement viable.

Filière	Référence	Intégrant le craquage catalytique			
Intensité du craquage catalytique	-	25%	50%	75%	100%
Consommation bio-huile, \dot{m}'_1 (T/h)	1,9	2,1	2,2	2,4	2,6
Consommation H ₂ , \dot{m}_{H_2} (kg/h)	118	95	69	39	3
Coût bio-huile, $\dot{P}_{bio-huile}$ (€/h)	442	474	511	554	605
Coût HDO ⁷⁶ , \dot{P}_{HDO} (€/h)	644	521	379	213	16
Coût HDO + bio-huiles (€/T)	1086	995	890	767	621
Coût craquage catalytique, $\dot{P}_{craquage\ max}$ (€/h)	-	≤ 91	≤ 196	≤ 319	≤ 465

Tableau 23 Détermination du coût maximal acceptable du craquage catalytique (en fonction de l'intensité du craquage) en comparaison avec la filière de référence. Ces coûts sont rapportés à la production d'1T/h de CH₂

Dans le cas de la filière intégrant le craquage catalytique, le coût de l'HDO diminue rapidement à mesure que l'intensité du craquage catalytique augmente alors que le coût en bio-huile augmente plus lentement. Par conséquent, le coût maximal du craquage catalytique ($\dot{P}_{craquage\ max}$) pour que la filière soit viable augmente et représente respectivement 91€/h, 196€/h, 319€/h et 465€/h pour des intensités de craquage de 25%, 50%, 75% et 100%. Dans l'optique d'atteindre un coût de craquage catalytique inférieur à ces valeurs, il est possible de jouer sur trois paramètres : i) le coût des catalyseurs ii) leur durée de vie iii) la quantité mise en œuvre (cette valeur est exprimée par le WHSV⁷⁷ qui est défini comme le rapport entre le débit massique de réactifs à traiter sur la masse du lit de catalyseurs. Il est exprimé en h⁻¹).

d. Détermination des conditions de viabilité des catalyseurs de craquage

Dans cette sous-partie, nous souhaitons déterminer les conditions de viabilité des catalyseurs de craquage catalytiques à partir des trois paramètres - coût du catalyseur, durée de vie et WHSV - qui influencent le coût du craquage (noté $\dot{P}_{craquage}$). Ce dernier s'exprime de la manière suivante :

$$\dot{P}_{craquage} = K_{cata\ craquage} \frac{m_{cata, craquage}}{d_{cata\ craquage}}$$

Équation 41 Coût de charges variables du craquage catalytique. Ce paramètre dépend du prix du catalyseur ($K_{cata\ craquage}$), de la masse mise en œuvre ($m_{cata\ craquage}$) et de sa durée de vie ($d_{cata\ craquage}$)

Avec $K_{cataquage}$, le coût du catalyseur de craquage catalytique (en €/T) et $m_{cata\ craquage}$ et $d_{cata\ craquage}$ la masse et la durée de vie du catalyseur de craquage catalytique. Remarquons que le ratio « $m_{cata\ craquage}/d_{cata\ craquage}$ » exprime la consommation de catalyseur de craquage.

$$\text{Or, } WHSV_{cata\ craquage} = \frac{\dot{m}_1}{m_{cata\ craquage}}$$

Équation 42 Définition du WHSV

⁷⁶ Le coût de l'HDO tient compte à la fois du coût des catalyseurs et du coût du dihydrogène

⁷⁷ WHSV : Wheight Hourly Space Velocity ou Vitesse Spatiale Horaire Massique.

Finalement, d'après ces équations :

$$\dot{P}_{craquage} = \frac{K_{cata\ craquage} \dot{m}_1}{d_{cata\ craquage} \times WHSV_{cata\ craquage}}$$

Équation 43 Coût de charges variables du craquage catalytique intégrant la durée de vie du catalyseur, le WHSV et son coût ($K_{cata\ craquage}$)

Cette équation signifie que la réduction du coût du craquage nécessite de réduire le coût du catalyseur ou d'augmenter sa durée de vie. D'autre part, il est aussi possible d'augmenter le WHSV ce qui revient à diminuer la masse de catalyseur présente dans le lit fixe.

Comme évoqué dans partie précédente, pour que la filière intégrant le craquage catalytique soit plus avantageuse que la filière de référence, le coût du craquage doit être inférieur au coût maximal $\dot{P}_{craquage\ max}$ (déterminé dans le tableau 23), soit :

$$\dot{P}_{craquage} \leq \dot{P}_{craquage\ max}$$

Équation 44 Condition de viabilité de la filière intégrant le craquage catalytique

Finalement, ceci revient à respecter la condition suivante :

$$\dot{P}_{craquage\ max} \geq \frac{K_{cata\ craquage} \dot{m}_1}{d_{cata\ craquage} \times WHSV_{cata\ craquage}}$$

Équation 45 Condition de viabilité de la filière intégrant le craquage catalytique en fonction de la durée de vie du catalyseur, du WHSV et de son coût ($K_{cata\ craquage}$)

En conclusion, nous montrons qu'il est possible d'estimer les conditions minimales requises par les catalyseurs pour que la filière soit économiquement viable en s'appuyant sur trois paramètres : le coût du catalyseur, sa durée de vie ainsi que la quantité mise en œuvre dans le lit fixe (exprimée par le WHSV). Néanmoins, comment mettre en pratique ce modèle pour déterminer les conditions de viabilité à partir de résultats expérimentaux ? Ceci est l'objet de la partie suivante.

III. Proposition d'une méthode de détermination des conditions de viabilité d'une filière intégrant le craquage catalytique

L'objectif de cette partie est de proposer une méthode de détermination des conditions de viabilité d'une filière à partir de résultats expérimentaux de craquage catalytique. Dans cette partie, après avoir présenté la méthode, nous l'illustrons en nous appuyant sur des cas concrets.

1. Présentation de la méthode

La détermination des conditions de viabilité requiert de connaître la composition élémentaire de l'huile craquée et la quantité de catalyseur mise en œuvre dans le réacteur (WSHV). De plus, il est nécessaire d'évaluer au préalable le coût du catalyseur de craquage catalytique.

A partir de ces valeurs, la méthode se décompose en trois étapes :

1. Dans un premier temps, la composition élémentaire de la fraction organique des bio-huiles craquées permet d'estimer l'intensité du craquage - I_{craquage} - définie précédemment
2. La deuxième étape consiste à déterminer, à partir de l'intensité du craquage catalytique et du coût du catalyseur ($K_{\text{cata craquage}}$), le WHSV et la durée de vie du catalyseur minimale pour que la filière soit économiquement viable. Ces valeurs sont exprimées à partir du nombre adimensionnel « WHSV.d »
3. Enfin, la durée de vie minimale requise par le catalyseur est déterminée à partir de ce produit, étant donné que la valeur du WHSV est connue.

2. Exemples d'application

Afin d'illustrer la méthode proposée, nous nous appuyons sur les résultats du chapitre 4 (Ce/C_{norit} 5 : 1) ainsi que sur les travaux de Imran *et al.* [91]. Les conditions opératoires, les catalyseurs employés ainsi que leurs coûts et les teneurs molaires des bio-huiles craquées (sur base anhydre) sont présentés dans le tableau 24.

	Ce/C _{norit} 5 : 1	Imran <i>et al.</i> , 2014
Température pyrolyse (°C)	500°C	500°C
Température craquage catalytique (°C)	400°C	500°C
Catalyseur craquage catalytique	Ce/C _{norit} (20% CeO ₂)	Na ₂ CO ₃ /γ-Al ₂ O ₃
Masse de catalyseur (g)	20g	200g
Ratio biomasse : catalyseur	5 : 1	1 : 1
WHSV (h ⁻¹)	1,6	3,4
Ratio molaire (O/C) ₁ bio-huile craquée	0,42	0,12
Ratio molaire (H/C) ₁ bio-huile craquée	1,42	1,17
K _{cata craquage} (€/T)	16 800€/T ⁷⁸	50 000€/T

Tableau 24 Comparaison des conditions opératoires et des résultats obtenus à p

⁷⁸ Le coût du catalyseur Ce/C_{norit} a été calculé en considérant que le coût du charbon actif Norit RX1.5 EXTRA est de 8 500€/T (<http://www.cabotcorp.com/>) et que le coût de la cérine est de 50 000€/T (<http://www.metal-pages.com/>)

a. Détermination de l'intensité du craquage catalytique

Nous avons montré que l'intensité du craquage catalytique dépend du degré de décarboxylation de l'huile de pyrolyse. Néanmoins, comment « mesurer », en pratique, l'intensité du craquage catalytique ?

Le diagramme de Van Krevelen est un outil graphique qui permet de comparer les ratios O/C et H/C d'un composé organique. Il est possible calculer l'équation des courbes de niveaux de l'intensité du craquage catalytique afin de pouvoir estimer la valeur I_{craquage} graphiquement sur un diagramme de Van Krevelen à partir des ratios O/C et H/C de l'huile craquée (exprimés sur base anhydre).

D'après l'équation 27, les ratios O/C et H/C de l'huile craquée (débit 1') valent respectivement :

$$\left(\frac{O}{C}\right)_{1'} = \frac{0,54-a-2b}{1-b}$$

Équation 46 Expression du ratio molaire O/C des bio-huiles craquées (débit 1') en fonction des coefficients stœchiométriques de déshydratation et de décarboxylation

$$\left(\frac{H}{C}\right)_{1'} = \frac{1,43-2a}{1-b}$$

Équation 47 Expression du ratio molaire H/C des bio-huiles craquées (débit 1') en fonction des coefficients stœchiométriques de déshydratation et de décarboxylation

D'après ces deux équations et en faisant apparaître I_{craquage} , nous obtenons :

$$\left(\frac{H}{C}\right)_{1'} = 2 \left(\frac{O}{C}\right)_{1'} + 2 \left(\frac{0,175+0,54I_{\text{craquage}}}{1-0,27I_{\text{craquage}}} \right)$$

Équation 48 Relation liant les ratios molaires O/C et H/C des bio-huiles craquées à l'intensité du craquage catalytique. Cette équation peut être représentée par un faisceau de droites sur un diagramme de Van Krevelen

L'équation 48 montre que les courbes de niveau du craquage catalytique sur un diagramme de Van Krevelen sont des droites de coefficient directeur 2 et dont l'ordonnée à l'origine est fonction de l'intensité du craquage. Les courbes de niveaux sont représentées sur le diagramme de Van Krevelen de la figure 83. A partir de cette figure, il suffit de connaître les coordonnées (ratios O/C et H/C) de l'huile craquée pour estimer graphiquement l'intensité du craquage catalytique. La courbe en pointillé indique le cas où la désoxygénation a lieu uniquement par décarboxylation ($a = 0$). D'autre part, remarquons que la courbe « $I_{\text{craquage}} = 0\%$ » correspond au cas où le craquage catalytique a uniquement lieu par déshydratation ($b = 0$).

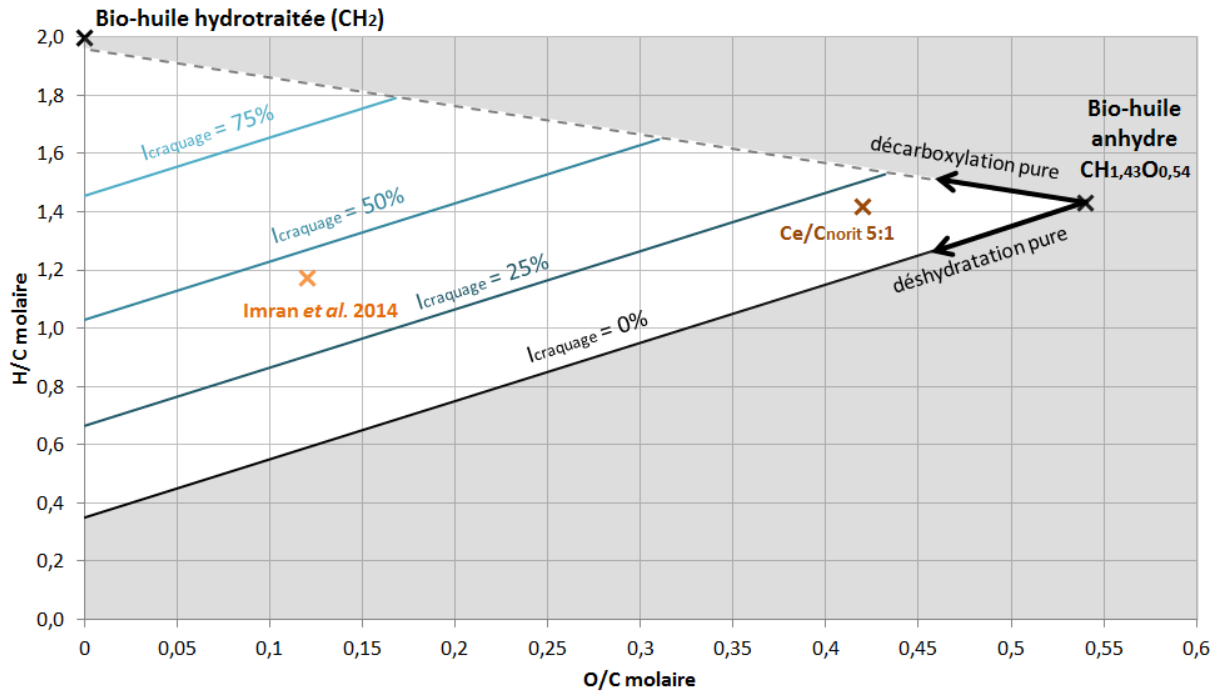


Figure 83 Détermination graphique de l'intensité du craquage catalytique représentée sur un diagramme de Van Krevelen à partir des ratios O/C et H/C (exprimés sur base sèche) des bio-huiles craquées de l'essai « Ce/C_{norit} 5 : 1 » et des travaux de « Imran et al. 2014 »

En reportant les résultats des deux essais présentés dans le tableau 24 sur la figure 83, l'intensité du craquage pour l'essai « Ce/C_{norit} 5 : 1 » est de 19% alors que l'intensité du craquage de l'essai de Imran et al. est de 44%.

b. Détermination de la durée de vie minimale du catalyseur

Afin de représenter graphiquement l'équation 45, nous pouvons remarquer que seuls le débit de bio-huile - \dot{m}_1 - et le coût du craquage catalytique maximal - $\dot{P}_{craquage\ max}$ - dépendent de $I_{craquage}$. En d'autres termes, cette inéquation s'exprime de la manière suivante :

$$d_{cata\ craquage} \times WHSV_{cata\ craquage} \geq K_{cata\ craquage} \times f(I_{craquage})$$

Équation 49 Condition de viabilité économique de la filière intégrant le craquage catalytique en fonction de la durée de vie du catalyseur, du WHSV et de son coût ($K_{cata\ craquage}$)

Avec $f(I_{craquage})$ une fonction dépendant du paramètre $I_{craquage}$.

La représentation graphique de cette inéquation est présentée sur la figure 84.

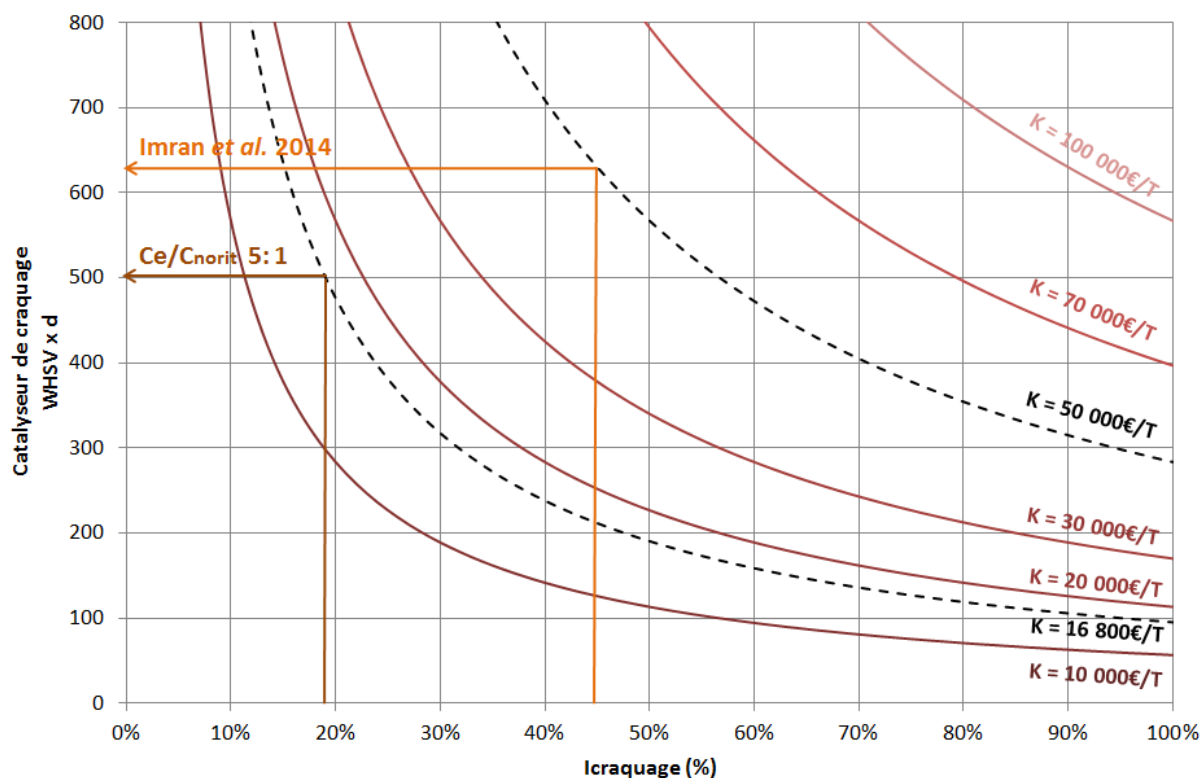


Figure 84 Détermination du produit « WHSV.d » à partir de l'intensité du craquage et du coût du catalyseur de craquage catalytique

L'intérêt de cette représentation graphique est qu'elle permet de déterminer les conditions minimales requises - WHSV et durée de vie - par le catalyseur de craquage à partir du paramètre I_{craquage} et du coût du catalyseur. Ces conditions sont exprimées à partir du produit « WHSV.d ». Comme évoqué précédemment, dans le cas de l'essai effectué par Imran *et al.*, l'intensité du craquage catalytique est de 44%. Or, le coût de ce catalyseur est estimé à 50 000€/T (tableau 24). Dans ce cas, le produit « WHSV.d » vaut $620\text{h}^{-1}\cdot\text{h}$. De plus, comme le WHSV est égal à $3,4\text{h}^{-1}$, ce résultat implique que la durée de vie du catalyseur $\text{Na}_2\text{CO}_3/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ doit nécessairement être supérieure à 182h pour que la filière soit économiquement viable.

Par un raisonnement similaire à partir des résultats effectués avec le catalyseur $\text{Ce}/\text{C}_{\text{norit}}$ (ratio 5 : 1) - pour lequel $I_{\text{craquage}} = 19\%$ et $\text{WHSV} = 1,6\text{h}^{-1}$ - nous obtenons que le produit « WHSV.d » doit être supérieur à $500\text{h}^{-1}\cdot\text{h}$. Ceci implique que la durée de vie du catalyseur $\text{Ce}/\text{C}_{\text{norit}}$ doit être supérieure à 312h pour que la filière intégrant le craquage catalytique soit plus avantageuse que la filière de référence. En se référant aux résultats du chapitre 4 et notamment aux essais effectués sur molécules modèles avec le catalyseur $\text{Ce}/\text{C}_{\text{norit}}$, une durée de vie aussi importante ne semble pas réaliste. En effet, ce catalyseur se désactive en quelques heures en présence de guaiacol. Néanmoins, il convient de rappeler que ni les propriétés de ce catalyseur ni les conditions opératoires n'ont été optimisées. Par conséquent, il nous semble raisonnable de penser que les paramètres opératoires peuvent être ajustés pour augmenter la durée de vie de ce catalyseur et/ou améliorer son efficacité. De plus, il est envisageable de réduire le coût de ce catalyseur en réduisant la teneur en cérine ou en utilisant un support moins onéreux. C'est pourquoi, dans le paragraphe suivant, nous appliquons cette méthodologie à des cas extrapolés en tenant compte d'hypothèses plus favorables.

3. Application de la méthode à des cas extrapolés

Le catalyseur testé au chapitre 4 contient 20% de cérine. Afin de réduire le coût de ce catalyseur, il est notamment envisageable de réduire la teneur en cérine supportée sur ce catalyseur. Pour le premier cas extrapolé, nous supposons que le catalyseur contient 5% de cérine (**cas 1**). De plus, nous faisons l'hypothèse que ce catalyseur permet d'obtenir une intensité de craquage de 19% avec un WHSV de $1,6h^{-1}$. Dans ce cas (présenté sur la figure 85), le produit « WHSV.d » serait égal à $310h^{-1}.h$ ce qui permettrait d'abaisser la durée de vie minimale du catalyseur requise à 194h (contre 312h pour le catalyseur contenant 20% de cérine). Ce résultat hypothétique met en avant que la réduction du coût du catalyseur permet de réduire significativement la durée de vie minimale requise par le catalyseur pour que la filière intégrant le craquage soit plus avantageuse que la filière de référence.

Dans le deuxième cas extrapolé, nous supposons qu'une augmentation de la température du lit fixe catalytique - contenant le catalyseur Ce/C_{norit} à 20% - permet d'obtenir une intensité de craquage de 35% en fixant le WHSV à $1,6h^{-1}$ (**cas 2**). Dans ces conditions, le produit « WHSV.d » serait de $260h^{-1}.h$ ce qui permettrait d'abaisser la durée de vie minimale requise par le catalyseur à 162h.

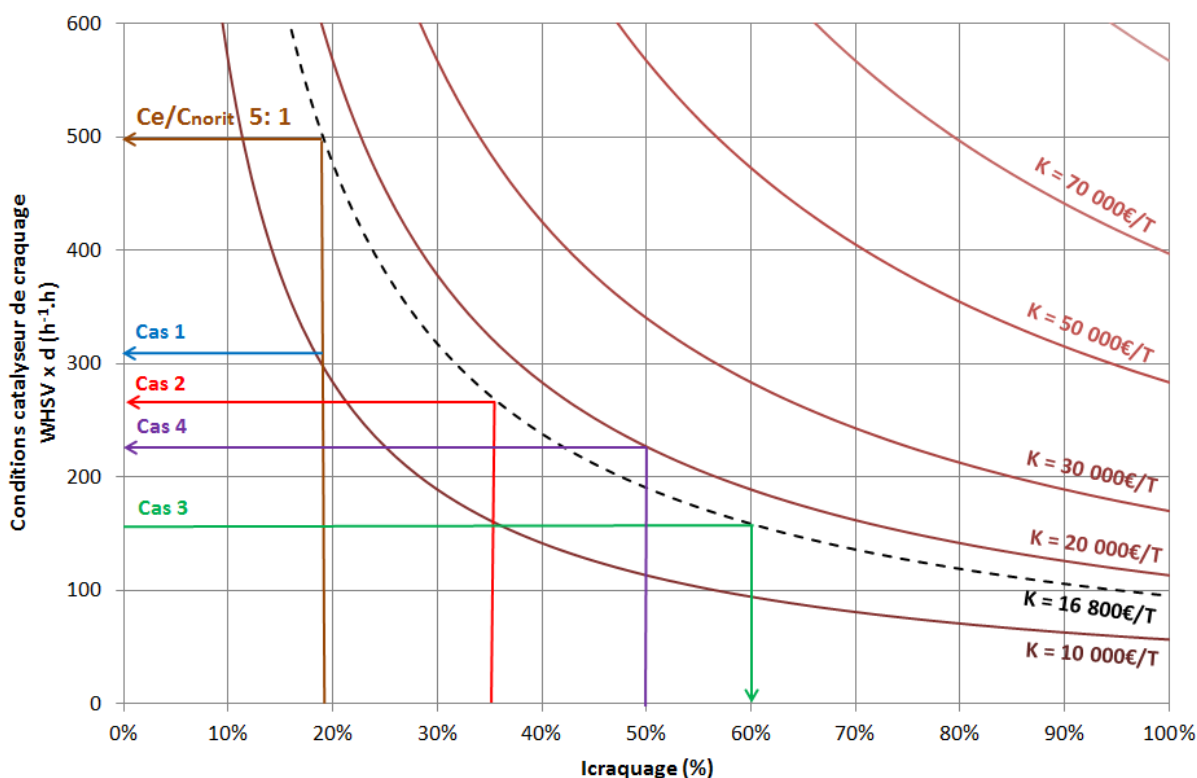


Figure 85 Détermination du produit « WHSV.d » pour des cas extrapolés (cas 1, 2, 3 et 4) et pour le cas Ce/C_{norit} (ratio 5 : 1)

Dans le 3^{ème} cas, nous prenons le problème à l'envers et nous supposons que la durée de vie du catalyseur a été déterminée expérimentalement et que celle-ci est estimée à 100h (**cas 3**). En se basant sur le même catalyseur et en supposant que le WHSV vaut $1,6h^{-1}$, quelle serait l'intensité de craquage minimale à atteindre pour que la filière intégrant le craquage catalytique soit économiquement viable ? A partir de la figure 85, nous obtenons que celle-ci devrait au minimum être égale à 60%.

Enfin, supposons qu'un catalyseur bimétallique de type Ni-Ce/C (dont le coût serait de 20 000€/T) permette d'obtenir une intensité de craquage de 50% avec un WHSV égal à 10h^{-1} (**cas 4**). Dans ce cas, le produit « WHSV.d » serait égal à $220\text{h}^{-1}.\text{h}$ ce qui correspondrait à une durée de vie minimale de 22h. Ce résultat présumé met en avant que la mise en œuvre d'un catalyseur plus cher, mais nettement plus efficace peut aussi s'avérer prometteuse.

IV. Conclusion

Le but de ce chapitre est de déterminer à quel point la désoxygénation des bio-huiles par craquage catalytique - exprimée par le paramètre I_{craquage} - permet de réduire le coût de l'hydrodésoxygénation à l'échelle d'une filière de production de biocarburants. Ceci permet en outre de définir des spécifications minimales requises par le catalyseur de craquage pour rendre la filière intégrant le craquage économiquement viable vis-à-vis de la filière de référence. A partir de l'étude des flux de matière, nous avons montré - en imposant un débit d'huiles hydrotraitées de 1T/h - qu'une intensité de craquage de 25% a pour conséquence une réduction de -20% de la consommation de H_2 mais entraîne à l'inverse une surconsommation de bio-huile de +7% due à la perte de carbone au cours du craquage catalytique. Cette économie de dihydrogène atteint -42% et -77% pour des intensités de craquage respectivement de 50% et de 75% alors que les surconsommations de bio-huiles sont de +16% et de +25%.

La modélisation des flux de matière a, en outre, permis d'évaluer le coût des charges variables - dépendant des consommations de bio-huiles, de catalyseurs et de H_2 - de la filière de référence. Cette valeur a été évaluée à 1086€/T d'huile hydrotraitée produite. D'après l'analyse de sensibilité, le coût des charges variables de cette filière de référence est peu impacté par une variation du coût de production des bio-huiles (qui dépend principalement du coût de la biomasse). En revanche, celui-ci est fortement dépendant de la durée de vie des catalyseurs d'HDO supposée égale à 1000h dans cette étude mais qui, en pratique, plafonne aux alentours de 100h. Par comparaison avec le coût de charge fixe de cette filière de référence, cette étude a permis de déterminer le coût maximal du craquage catalytique qui peut être envisagé pour que la filière intégrant le craquage catalytique soit économiquement viable. Ce coût dépend à la fois de l'efficacité du catalyseur, de sa durée de vie, de son coût et de la quantité mise en œuvre (exprimée par le WHSV).

Enfin, une méthode a été proposée pour déterminer les conditions de viabilité de la filière intégrant le craquage catalytique dans le cas de résultats expérimentaux. A partir de cette méthode, nous avons montré que l'intensité du craquage catalytique de l'essai effectué au chapitre précédent avec le catalyseur Ce/C_{norit} (ratio 5 : 1) est de 19%. Dans ce cas, le produit « WHSV.d » doit être supérieur à $500\text{h}^{-1}.\text{h}$ ce qui correspond à une durée de vie minimale du catalyseur de 312h. Une telle valeur est pour l'instant hors de portée, ce qui indique que ce catalyseur ne peut pas être utilisé « en l'état » dans une telle filière. Il est donc nécessaire de poursuivre les recherches afin de déterminer des conditions opératoires de craquage catalytique plus favorables qui permettraient d'accroître l'efficacité et/ou la stabilité de ce catalyseur. De plus, la réduction du coût du catalyseur permettrait de réduire significativement ces conditions de viabilité afin d'abaisser notamment la durée de vie minimale requise par le catalyseur de craquage pour que la filière intégrant le craquage soit plus attrayante que la filière de référence. Pour cela, il est envisageable d'abaisser la teneur en cérine et/ou d'utiliser un support carboné moins onéreux ; sous réserve que l'efficacité de tels catalyseurs puisse être démontrée.

Conclusion et perspectives

Conclusion générale et perspectives

La pyrolyse flash permet de convertir la biomasse lignocellulosique en bio-huiles utilisables pour produire des biocarburants ou des molécules biosourcées. Néanmoins, le développement à grande échelle de filières industrielles intégrant une étape de pyrolyse flash ne pourra se faire qu'à la condition de trouver un moyen efficace de réduire la teneur en oxygène de ces bio-huiles. Même si de nombreux auteurs soulignent que la catalyse est la voie la plus prometteuse pour y parvenir [43, 52], la stratégie catalytique à adopter ne fait pas consensus.

Parmi les voies envisagées, l'hydrodésoxygénation consiste à convertir les bio-huiles sous forte pression partielle de dihydrogène et en présence de catalyseurs afin de soutirer l'oxygène sous forme d'eau. Cette stratégie bénéficie d'un retour d'expérience important puisqu'elle découle de technologies mises en œuvre industriellement pour retirer le soufre et l'azote de charges pétrolières [75]. Cependant, la forte consommation de dihydrogène ainsi que les conditions opératoires sévères requises au cours de l'hydrodésoxygénation modèrent l'attractivité de cette technologie.

La deuxième voie envisageable est le craquage catalytique qui permet de désoxygéner partiellement les vapeurs de pyrolyse par décarboxylation, par déshydratation et par décarbonylation. Cette voie de désoxygénation fait l'objet d'intenses recherches pour déterminer un catalyseur hétérogène idéal (*i.e.* actif, peu sensible à la désactivation, peu onéreux...). Il convient de rappeler que cette stratégie catalytique permet uniquement d'agir sur les vapeurs, c'est-à-dire, sur les mécanismes secondaires de pyrolyse. Or, des études menées par le passé au Cirad ont permis de mettre en évidence que l'imprégnation d'un précurseur catalytique au sein de la biomasse permet de catalyser les mécanismes primaires de pyrolyse tels que la dépolymérisation et la fragmentation [26, 27, 138]. Ceci nous a amené naturellement à l'interrogation suivante : l'imprégnation permet-elle de favoriser les mécanismes primaires de désoxygénation des bio-huiles ? Ainsi qu'à son corollaire : est-il plus efficace d'agir sur les mécanismes primaires - en imprégnant un précurseur métallique - ou sur les mécanismes secondaires - en utilisant un catalyseur hétérogène - pour désoxygéner les bio-huiles ?

Pour répondre à cette problématique, les travaux menés dans le cadre de cette thèse se sont principalement déroulés en deux temps afin d'étudier l'impact de l'imprégnation de précurseurs dans la biomasse ainsi que l'effet du craquage catalytique sur les mécanismes de désoxygénation.

Concernant les essais effectués à partir de biomasse imprégnée, nous avons dans un premier temps choisi d'employer des métaux de transition - Mn, Fe, Co, Ni, Cu et Zn - ainsi qu'une terre rare - Ce - sous forme de sels de nitrate. Les analyses élémentaires effectuées sur les biomasses imprégnées ont révélé que celles-ci contiennent à la fois les cations métalliques mais aussi les anions nitrates en quantités non-négligeables. La présence de nitrates n'est pas anodine puisqu'il semble que ceux-ci se décomposent sous l'effet de la chaleur pour former du NO₂ et de l'acide nitrique qui réagissent fortement avec la matière carbonée. A partir des analyses thermogravimétriques et des essais effectués dans un réacteur de pyrolyse en lit fixe, nous avons montré que la présence des métaux et de ces deux espèces azotées influence sensiblement la dépolymérisation de la cellulose comme en témoignent les teneurs très élevées en anhydrosaccharides dans les bio-huiles. Parmi les anhydrosaccharides identifiés, des proportions très importantes de LAC (1-hydroxy, (1R)-3,6-dioxabicyclo[3.2.1]octan-2-one) et de DGP (1,4:3,6-dianhydro- α -D-glucopyranose) ont été obtenues presque exclusivement en présence de sels de nitrates et plus particulièrement avec du nitrate de zinc.

Les essais complémentaires menés sur le réacteur de pyrolyse à lit fluidisé - afin notamment de favoriser les mécanismes primaires de décomposition de la lignine - confirment que les sels de nitrate imprégnés dans la biomasse favorisent la dépolymérisation de la cellulose mais montrent qu'à l'inverse, ils inhibent la dépolymérisation de la lignine. La conséquence de la proportion élevée d'anhydrosaccharides et de la faible teneur en dérivés phénoliques est que la fraction organique des bio-huiles obtenues par pyrolyse de biomasse imprégnée est au moins autant oxygénée que celle de l'huile obtenue sans catalyseur. Par conséquent, malgré son impact important sur les mécanismes primaires de pyrolyse et sur la production d'anhydrosaccharides, l'imprégnation de sels de nitrate ne permet pas de désoxygéner les bio-huiles. En revanche, l'analyse des charbons de pyrolyse révèle la présence de nanoparticules métalliques finement dispersées au sein de la matrice carbonée suggérant ainsi que ces charbons peuvent être utilisés comme un catalyseur hétérogène.

Partant de ce constat et conscient du fait que les catalyseurs supportés sur charbons sont très utilisés pour l'hydrodésoxygénation des bio-huiles, nous avons souhaité déterminer l'efficacité de ces « charbons catalytiques » contenant des oxydes de fer, de manganèse et de cérium pour craquer les vapeurs de pyrolyse. En outre, leurs performances ont été mesurées et comparées à celles d'un charbon actif commercial - produit par Norit - et « dopé » avec les mêmes métaux, pour convertir deux molécules modèles des bio-huiles : l'acide acétique et le guaiacol. Le choix de ces deux molécules repose sur le fait que l'acide acétique est une espèce fortement oxygénée présente en proportions élevées dans les bio-huiles alors que le guaiacol est représentatif des espèces issues de la dépolymérisation de la lignine. Parmi les métaux employés, les catalyseurs à base de cérium (CeO_2) et de hausmannite (Mn_3O_4) se montrent étonnamment stables pour convertir l'acide acétique en acétone par condensation cétonique. Néanmoins, la faible activité catalytique des charbons issus de la pyrolyse de biomasse imprégnée peut être attribué au fait que les sites catalytiques supportés sur ces catalyseurs sont probablement peu accessibles, générant ainsi de faibles taux de conversion. La faible accessibilité des sites catalytiques des charbons de pyrolyse a été confirmée par les essais de conversion du guaiacol. En revanche, les trois catalyseurs supportés sur charbon actif Norit se révèlent particulièrement efficaces pour convertir le guaiacol principalement en phénol et en catéchol. De plus, la sélectivité envers la production de phénol évolue comme suit : $\text{Fe/C}_{\text{norit}} > \text{Ce/C}_{\text{norit}} > \text{Mn/C}_{\text{norit}}$.

A l'issue des essais sur les molécules modèles, nous avons sélectionné le catalyseur Norit dopé en cérium pour convertir des vapeurs de pyrolyse par craquage catalytique. Ces essais, réalisés en couplant un lit fixe catalytique au réacteur de pyrolyse à lit fluidisé, ont permis de confirmer que le catalyseur $\text{Ce/C}_{\text{norit}}$ réduit la proportion d'acide acétique et augmente les rendements en dérivés phénoliques. De plus, les analyses élémentaires effectuées sur les bio-huiles obtenues montrent que celles-ci sont partiellement désoxygénées et possèdent par conséquent une densité énergétique plus élevée. Enfin, les analyses GPC révèlent que ce catalyseur permet de réduire la masse molaire moyenne des bio-huiles, suggérant ainsi un impact sur les mécanismes de dépolymérisation et/ou de repolymérisation des oligomères aromatiques, tels que la lignine pyrolytique, ou des anhydro-oligosaccharides.

Pour conclure ce travail de thèse, nous avons souhaité nous projeter à l'échelle d'une filière de production de biocarburants de 2^{ème} génération afin de déterminer quelle voie de désoxygénation serait la plus appropriée à cette échelle. La filière de référence, envisagée par plusieurs équipes de recherche [69, 82], est composée d'une étape de pyrolyse flash suivie d'une étape

d'hydrodésoxygénation et de raffinage. Etant donné que le craquage catalytique réduit partiellement la teneur en oxygène des bio-huiles, nous avons tenté d'évaluer si l'intégration d'un tel réacteur en aval de la pyrolyse flash permet, en contrepartie, de réduire le recours à l'hydrodésoxygénation. Le cas échéant, est-ce économiquement viable à l'échelle de la filière ? Quelles sont les contraintes pour le catalyseur de craquage catalytique (coût, efficacité, durée de vie, quantité mise en œuvre) ?

Pour exprimer l'efficacité du catalyseur de craquage catalytique, nous avons défini le paramètre « Intensité de craquage » qui permet d'évaluer la propension du catalyseur à réduire la teneur en oxygène des bio-huiles à partir de leurs compositions élémentaires. Par la suite, l'étude a permis de démontrer qu'une désoxygénation poussée des bio-huiles au cours du craquage réduit sensiblement la consommation de H_2 - ainsi que la consommation de catalyseurs de HDO - mais entraîne à l'inverse une surconsommation de bio-huiles pour compenser la perte de carbone par décarboxylation. En nous appuyant sur des données technico-économiques, nous avons pu chiffrer le coût maximal du catalyseur de craquage catalytique qui peut être envisagé pour que la filière intégrant cette étape soit économiquement viable.

En comparant ces résultats théoriques à ceux obtenus avec le catalyseur Ce/C_{norit} (ratio 5 : 1) pour déterminer les conditions de viabilité, il apparaît que la durée de vie de ce dernier devrait être au minimum de 312h ce qui est bien supérieur à la durée de vie estimée expérimentalement. Par conséquent, il est nécessaire de poursuivre les recherches afin d'optimiser les conditions opératoires, d'améliorer les caractéristiques de ce catalyseur et/ou de réduire son coût pour que celui-ci puisse être employé pour craquer les vapeurs de pyrolyse à l'échelle d'une filière. Les perspectives pour y parvenir sont nombreuses.

La première piste envisagée consiste à effectuer une étude paramétrique des conditions opératoires de craquage, telles que le WHSV et la température. En effet, il est probable que l'augmentation de la température de craquage favorise les mécanismes de décarboxylation et de décarbonylation. Cependant, il convient de rappeler qu'une température trop élevée entraînerait vraisemblablement une désactivation accrue du catalyseur par cokéfaction ou par coalescence des sites catalytiques [113].

Etant donné qu'il semble que la durée de vie des catalyseurs soit aussi fortement impactée par la présence d'oligomères - transportés en partie par les aérosols [66] - dans les vapeurs de pyrolyse, un abaissement de la proportion de ces oligomères permettrait probablement d'augmenter la durée de vie des catalyseurs. Le fait que le catalyseur Ce/C_{norit} réduise la masse molaire moyenne des espèces contenues dans les vapeurs suggère que celui-ci pourrait dans un premier temps être employé pour réduire le taux d'oligomères. Les vapeurs seraient ensuite converties sur un second lit catalytique contenant un catalyseur de désoxygénation plus actif.

Une voie alternative consisterait à étudier l'efficacité de catalyseurs bimétalliques pour convertir des vapeurs de pyrolyse. Par exemple, un catalyseur à base de cérine - qui est très active pour convertir les acides carboxyliques - pourrait être dopé avec du fer qui est sélectif pour convertir les monomères de la lignine en phénol mais qui, en contrepartie, se désactive rapidement en présence d'acide acétique.

Enfin, dans l'optique de réduire le coût du catalyseur, il peut être envisagé à la fois de réduire la teneur de la phase active ou d'utiliser un support carboné moins onéreux, tout en s'assurant que ceci affecte peu les performances catalytiques. Pour ce faire, il est possible de récupérer les charbons produits au cours de la pyrolyse et de les activer - à la vapeur d'eau ou au CO_2 - afin d'élaborer un support catalytique peu coûteux à partir de ce co-produit. Remarquons, de plus, que le fait d'employer un support carboné permet de faciliter la récupération de la phase active [116], ce qui s'avère crucial si des métaux nobles sont utilisés. Si une telle option est envisagée, il sera néanmoins nécessaire de s'assurer que les cycles de récupération/mise en forme de la phase active n'entraînent pas une pollution progressive du catalyseur.

In fine, afin d'améliorer la méthode présentée au chapitre 5, notons qu'il est possible d'évaluer la pertinence de l'intégration d'une étape de craquage catalytique en s'appuyant sur des critères environnementaux tels que les émissions de CO_2 . Dans ce cas, il convient de rappeler que le CO_2 d'origine fossile doit être différencié du CO_2 provenant de la biomasse puisque ce dernier est compensé par le CO_2 consommé au cours de la photosynthèse. Remarquons que dans l'hypothèse où le dihydrogène serait produit par reformage d'hydrocarbures conventionnels, les émissions de CO_2 fossile liée à l'HDO seraient bien plus importantes que si celui-ci était produit par une voie renouvelable (gazéification de biomasse, reformage de gaz naturel produit par méthanisation...). Les performances environnementales d'une telle filière seraient donc fortement impactées par la technologie employée pour produire le dihydrogène.

Références bibliographiques

1. Carnot, S., *Réflexions sur la puissance motrice du feu et sur les machines propres à développer cette puissance*. 1824, Paris, France: Bachelier Libraire.
2. Perrin, C., *Les Mirages de la Révolution Industrielle*, in *Manuel d'Histoire Critique*. 2014. p. 12-13.
3. AIE, *World Energy Outlook*. 2014, Agence Internationale de l'Energie: Paris, France.
4. Smil, V., *Le charbon reste d'actualité malgré sa nocivité*, in *Un monde à l'envers*. 2009: Paris, France. p. 92-93.
5. Sarkis, N., *L'adieu aux hydrocarbures abondants et bon marché*, in *Un monde à l'envers*. 2009: Paris, France. p. 94-95.
6. Criqui, P., *Les dynamiques mondiales de l'énergie*, in *L'énergie à découvert*, CNRS, Editor. 2013: Paris, France. p. 19-21.
7. Robin, M., *Au Dakota du Nord, les vaches perdent leur queue*. Le Monde Diplomatique, 2013. **713**: p. 22-23.
8. Fressoz, J.-B., *La longue marche de la crise écologique*, in *Manuel d'Histoire critique*. 2014: Paris, France. p. 176-177.
9. Corm, G., *Le pétrole a fait le malheur du monde arabe*, in *Un monde à l'envers*. 2009: Paris, France. p. 106-107.
10. Sinaï, A., *Aux origines climatiques des conflits*. Le Monde Diplomatique, 2015. **737**: p. 2.
11. Wilpert, G., *Le Vénézuëla se noie dans son pétrole*. Le Monde Diplomatique, 2013. **716**: p. 6-7.
12. Reymond, M., *Europe et Russie: la bataille des gazoducs*, in *Un monde à l'envers*. 2009: Paris, France. p. 112-113.
13. Klare, M.T., *La guerre du pétrole se joue en mer*. Le Monde Diplomatique, 2015. **731**: p. 10.
14. Genté, R., *Le gaz de schiste chamboule la géopolitique*. Le Monde Diplomatique, 2013. **713**: p. 22-23.
15. Edenhofer, O., et al., *Climate Change 2014: Mitigation of Climate Change. Contribution of Working Group III to the Fifth Assessment Report of the Intergovernmental Panel on Climate Change*. 2014, ICPP: Cambridge, United Kingdom and New York, NY, USA.
16. Martin, E., *Deux degrés de plus, deux degrés de trop*. Le Monde Diplomatique, 2015. **740**: p. 14-15.
17. Scheer, H., *Le solaire et l'éolien percent en Allemagne*, in *Un monde à l'envers*, L.M. Diplomatique, Editor. 2009: Paris, France. p. 110-111.
18. *Première contribution au débat national sur l'énergie*, E. Sciences, Editor. 2013, Académie des Technologies.
19. Lédé, J., *Biomasse: filières thermochimiques*, in *L'énergie à découvert*, CNRS, Editor. 2013: Paris, France. p. 145.
20. Dejeu, M., *Une chaufferie bois dans la jungle urbaine*, in *Energie Plus*. 2014. p. 29.
21. Douard, F., *Gardanne, la centrale biomasse qui réveille la forêt méditerranéenne*, in *Bioénergie International*. 2014: Desnes, France.
22. Duplan, J.-L., *Bioraffinerie*, in *L'énergie à découvert*, CNRS, Editor. 2013. p. 152.
23. Roussel, M., *Biomasse: de nombreuses filières pour des enjeux importants*, in *L'énergie à découvert*, CNRS, Editor. 2013: Paris. p. 143.
24. Fengel, D. and G. Wegener, *Wood: chemistry, ultrastructure, reactions*. 1983: Walter de Gruyter.
25. Abu Bakar, M.S. and J.O. Titiloye, *Catalytic pyrolysis of rice husk for bio-oil production*. Journal of Analytical and Applied Pyrolysis, 2013. **103**(0): p. 362-368.
26. Collard, F.X., *Nouvelles stratégies catalytiques pour la gazéification de la biomasse: influence de métaux imprégnés sur les mécanismes de pyrolyse*. 2012, Institut International de l'Ingénierie de l'Eau et de l'Environnement et Université de Technologie de Compiègne: Ouagadougou. Thèse de doctorat.

27. Richardson, Y., *Nouvelles stratégies catalytiques pour la gazéification de la biomasse: génération in-situ de nanoparticules à base de nickel ou de fer au cours de l'étape de pyrolyse*. 2010, Université Montpellier 2 Sciences et Techniques du Languedoc: Montpellier. Thèse de doctorat.
28. Lê Thành, K., et al., *Detailed identification and quantification of the condensable species released during torrefaction of lignocellulosic biomasses*. Fuel Processing Technology, 2015.
29. Burhenne, L., et al., *The effect of the biomass components lignin, cellulose and hemicellulose on TGA and fixed bed pyrolysis*. Journal of Analytical and Applied Pyrolysis, 2013. **101**: p. 177-184.
30. Rubin, E.M., *Genomics of cellulosic biofuels*. Nature, 2008. **454**(7206): p. 841-845.
31. Mohan, D., C.U. Pittman, and P.H. Steele, *Pyrolysis of Wood/Biomass for Bio-oil: A Critical Review*. Energy & Fuels, 2006. **20**(3): p. 848-889.
32. Stocker, M., *Biofuels and biomass-to-liquid fuels in the biorefinery: catalytic conversion of lignocellulosic biomass using porous materials*. Angewandte Chemie, International Edition in English, 2008. **47**(48): p. 9200-11.
33. McCarthy, J.L. and A. Islam, *Lignin Chemistry, Technology, and Utilization: A Brief History*. 1999. **742**: p. 2-99.
34. Zakzeski, J., et al., *The catalytic valorization of lignin for the production of renewable chemicals*. Chemical Reviews, 2010. **110**: p. 3552-3599.
35. Brebu, M. and C. Vasile, *Thermal degradation of lignin - a review*. Cellulose chemistry and technology, 2010. **44**: p. 353-363.
36. Vanholme, R., et al., *Lignin biosynthesis and structure*. Plant Physiol, 2010. **153**(3): p. 895-905.
37. Fahmi, R., et al., *The effect of lignin and inorganic species in biomass on pyrolysis oil yields, quality and stability*. Fuel, 2008. **87**(7): p. 1230-1240.
38. Jendoubi, N., *Mécanismes de transfert des inorganiques dans les procédés de pyrolyse rapide de la biomasse. Impacts de la variabilité des ressources lignocellulosiques sur la qualité des bio-huiles*. 2011, Institut National Polytechnique de Lorraine Ecole Nationale Supérieure des Industries Chimiques: Nancy. Thèse de doctorat.
39. Raveendran, K., A. Ganesh, and K.C. Khilar, *Influence of mineral matter on biomass pyrolysis characteristics*. Fuel, 1995. **74**(12): p. 1812-1822.
40. Piriou, B., et al., *Potential direct use of solid biomass in internal combustion engines*. Progress in Energy and Combustion Science, 2013. **39**(1): p. 169-188.
41. Broust, F., P. Girard, and L. Van de Steene, *Biocarburants de seconde génération et bioraffinerie*. 2013.
42. Milhé, M., *Pyrolyse de plaquettes forestières en lit fixe continu*. 2013, Université de Perpignan: Montpellier. Thèse de doctorat.
43. Bridgwater, A.V., *Review of fast pyrolysis of biomass and product upgrading*. Biomass and Bioenergy, 2012. **38**: p. 68-94.
44. Bridgwater, A.V., *Biomass fast pyrolysis*. Thermal science, 2004. **8**: p. 21-49.
45. Aho, A., et al., *Catalytic pyrolysis of woody biomass in a fluidized bed reactor: Influence of the zeolite structure*. Fuel, 2008. **87**(12): p. 2493-2501.
46. Aho, A., et al., *Catalytic upgrading of woody biomass derived pyrolysis vapours over iron modified zeolites in a dual-fluidized bed reactor*. Fuel, 2010. **89**(8): p. 1992-2000.
47. Azeez, A.M., et al., *Fast Pyrolysis of African and European Lignocellulosic Biomasses Using Py-GC/MS and Fluidized Bed Reactor*. Energy & Fuels, 2010. **24**(3): p. 2078-2085.
48. Zhang, H., et al., *Comparison of non-catalytic and catalytic fast pyrolysis of corncob in a fluidized bed reactor*. Bioresource Technology, 2009. **100**(3): p. 1428-34.
49. Lappas, A.A., et al., *Biomass pyrolysis in a circulating fluid bed reactor for the production of fuels and chemicals*. Fuel, 2002. **81**: p. 2087 - 2095.
50. Olazar, M., et al., *Pyrolysis of sawdust in a conical spouted-bed reactor with a HZSM-5 catalyst*. Aiche Journal, 2000. **46**(5): p. 1025-1033.

51. Bridgwater, T., *Biomass pyrolysis*. Biomass and Bioenergy, 2007. **31**(4): p. Vii-Xviii.
52. Meier, D., et al., *State-of-the-art of fast pyrolysis in IEA bioenergy member countries*. Renewable and Sustainable Energy Reviews, 2013. **20**: p. 619-641.
53. Bridgwater, A.V., *Principles and practice of biomass fast pyrolysis processes for liquids*. Journal of Analytical and Applied Pyrolysis, 1999. **51**(1-2): p. 3-22.
54. Mauviel, G., et al., *Attrition-free pyrolysis to produce bio-oil and char*. Bioresource Technology, 2009. **100**(23): p. 6069-6075.
55. Papadikis, K., S. Gu, and A.V. Bridgwater, *CFD modelling of the fast pyrolysis of biomass in fluidised bed reactors. Part B: Heat, momentum and mass transport in bubbling fluidised beds*. Chemical Engineering Science, 2009. **64**(5): p. 1036-1045.
56. Lédé, J., *Biomass Pyrolysis: Comments on Some Sources of Confusions in the Definitions of Temperatures and Heating Rates*. Energies, 2010. **3**(4): p. 886.
57. Chiaramonti, D., A. Oasmaa, and Y. Solantausta, *Power generation using fast pyrolysis liquids from biomass*. Renewable and Sustainable Energy Reviews, 2007. **11**(6): p. 1056-1086.
58. Sipilä, K., et al., *Characterization of biomass-based flash pyrolysis oils*. Biomass and Bioenergy, 1997. **14**: p. 103-113.
59. Oasmaa, A., D.C. Elliott, and J. Korhonen, *Acidity of Biomass Fast Pyrolysis Bio-oils*. Energy & Fuels, 2010. **24**(12): p. 6548-6554.
60. Feng, Y. and D. Meier, *Extraction of value-added chemicals from pyrolysis liquids with supercritical carbon dioxide*. Journal of Analytical and Applied Pyrolysis, 2015. **113**(0): p. 174-185.
61. Piskorz, J., et al., *Flash pyrolysis of cellulose for production of anhydro-oligomers*. Journal of Analytical and Applied Pyrolysis, 2000. **56**: p. 145-166.
62. Scholze, B. and D. Meier, *Characterization of the water-insoluble fraction from pyrolysis oil (pyrolytic lignin). Part I. PY-GC/MS, FTIR, and functional groups*. Journal of Analytical and Applied Pyrolysis, 2001. **60**(1): p. 41-54.
63. Branca, C., C. Di Blasi, and A. Galgano, *Pyrolysis of Corncobs Catalyzed by Zinc Chloride for Furfural Production*. Industrial & Engineering Chemistry Research, 2010. **49**(20): p. 9743-9752.
64. Bai, X., et al., *Formation of phenolic oligomers during fast pyrolysis of lignin*. Fuel, 2014. **128**: p. 170-179.
65. Bayerbach, R. and D. Meier, *Characterization of the water-insoluble fraction from fast pyrolysis liquids (pyrolytic lignin). Part IV: Structure elucidation of oligomeric molecules*. Journal of Analytical and Applied Pyrolysis, 2009. **85**(1-2): p. 98-107.
66. Teixeira, A.R., et al., *Aerosol generation by reactive boiling ejection of molten cellulose*. Energy & Environmental Science, 2011. **4**(10): p. 4306-4321.
67. Bridgwater, A.V., *Upgrading Biomass Fast Pyrolysis Liquids*. Environmental Progress & Sustainable Energy, 2012. **31**(2): p. 261-268.
68. Diebold, J.P., *A review of the chemicals and physical mechanisms of the storage stability of fast pyrolysis bio-oils*. 2000, Golden, CO: National Renewable Energy Laboratory.
69. Mortensen, P.M., et al., *A review of catalytic upgrading of bio-oil to engine fuels*. Applied Catalysis A, 2011. **407**(1-2): p. 1-19.
70. Czernik, S. and A.V. Bridgwater, *Overview of applications of biomass fast pyrolysis oil*. Energy & Fuels, 2004. **18**(2): p. 590-598.
71. Wei, X., et al., *Fast pyrolysis of cellulose with solid acid catalysts for levoglucosenone*. Journal of Analytical and Applied Pyrolysis, 2014. **107**(0): p. 150-154.
72. Zandersons, J., et al., *Feasibility of broadening the feedstock choice for levoglucosenone production by acid pre-treatment of wood and catalytic pyrolysis of the obtained lignocellulose*. Journal of Analytical and Applied Pyrolysis, 2013. **103**: p. 222-226.
73. Defant, A., et al., *An efficient route towards a new branched tetrahydrofuran delta-sugar amino acid from a pyrolysis product of cellulose*. Amino Acids, 2011. **40**(2): p. 633-40.

74. Effendi, A., H. Gerhauser, and A.V. Bridgwater, *Production of renewable phenolic resins by thermochemical conversion of biomass: A review*. Renewable & Sustainable Energy Reviews, 2008. **12**(8): p. 2092-2116.
75. Furimsky, E., *Catalytic hydrodeoxygenation*. Applied Catalysis A: General, 2000. **199**(2): p. 147-190.
76. Elliott, D.C., et al., *Catalytic Hydroprocessing of Fast Pyrolysis Bio-oil from Pine Sawdust*. Energy & Fuels, 2012. **26**(6): p. 3891-3896.
77. de la Puente, G., et al., *Effects of Support Surface Chemistry in Hydrodeoxygenation Reactions over CoMo/Activated Carbon Sulfided Catalysts*. Langmuir, 1999. **15**(18): p. 5800-5806.
78. Echeandia, S., et al., *Synergy effect in the HDO of phenol over Ni–W catalysts supported on active carbon: Effect of tungsten precursors*. Applied Catalysis B: Environmental, 2010. **101**(1-2): p. 1-12.
79. Scaroni, A.W., R.G. Jenkins, and P.L. Walker Jr, *Coke deposition on Co-Mo/Al₂O₃ and Co-Mo/C catalysts*. Applied Catalysis, 1985. **14**: p. 173-183.
80. Serp, P. and J.L. Figueiredo, *Carbon materials for catalysis*. 2009: John Wiley & Sons. 550.
81. Ghampson, I.T., et al., *Hydrodeoxygenation of guaiacol over carbon-supported molybdenum nitride catalysts: Effects of nitriding methods and support properties*. Applied Catalysis A: General, 2012. **439–440**: p. 111-124.
82. Jones, S., et al., *Process Design and Economics for the Conversion of Lignocellulosic Biomass to Hydrocarbon Fuels*. 2013, US Department of Energy.
83. Elliott, D.C., *Historical Developments in Hydroprocessing Bio-oils*. Energy & Fuels, 2007. **21**(3): p. 1792-1815.
84. Choi, H.S. and D. Meier, *Fast pyrolysis of Kraft lignin—Vapor cracking over various fixed-bed catalysts*. Journal of Analytical and Applied Pyrolysis, 2013. **100**: p. 207-212.
85. Lu, Q., et al., *Influence of pyrolysis temperature and time on the cellulose fast pyrolysis products: Analytical Py-GC/MS study*. Journal of Analytical and Applied Pyrolysis, 2011. **92**(2): p. 430-438.
86. Williams, P.T. and P.A. Horne, *The influence of catalyst type on the composition of upgraded biomass pyrolysis oils*. Journal of Analytical and Applied Pyrolysis, 1995. **31**: p. 39-61.
87. French, R. and S. Czernik, *Catalytic pyrolysis of biomass for biofuels production*. Fuel Processing Technology, 2010. **91**(1): p. 25-32.
88. Patel, M.A., et al., *In situ catalytic upgrading of bio-oil using supported molybdenum carbide*. Applied Catalysis A: General, 2013. **458**: p. 48-54.
89. Mullen, C.A., et al., *Catalytic Fast Pyrolysis of White Oak Wood in a Bubbling Fluidized Bed*. Energy & Fuels, 2011. **25**(11): p. 5444-5451.
90. Bridgwater, A.V., *Catalysis in thermal biomass conversion*. Applied Catalysis A: General, 1994. **116**(1–2): p. 5-47.
91. Imran, A., et al., *High quality bio-oil from catalytic flash pyrolysis of lignocellulosic biomass over alumina-supported sodium carbonate*. Fuel Processing Technology, 2014. **127**(0): p. 72-79.
92. Channiwalla, S.A. and P.P. Parikh, *A unified correlation for estimating HHV of solid liquid and gaseous fuels*. Fuel, 2002. **81**: p. 1051-1063.
93. Kantarelis, E., W. Yang, and W. Blasiak, *Effect of zeolite to binder ratio on product yields and composition during catalytic steam pyrolysis of biomass over transition metal modified HZSM5*. Fuel, 2014. **122**: p. 119-125.
94. Carlson, T.R., et al., *Catalytic fast pyrolysis of glucose with HZSM-5: The combined homogeneous and heterogeneous reactions*. Journal of Catalysis, 2010. **270**(1): p. 110-124.
95. Foster, A.J., et al., *Optimizing the aromatic yield and distribution from catalytic fast pyrolysis of biomass over ZSM-5*. Applied Catalysis A: General, 2012. **423–424**: p. 154-161.
96. Gayubo, A.G., et al., *Transformation of oxygenate components of biomass pyrolysis oil on a HZSM-5 zeolite. I. Alcohols and phenols*. Industrial and Engineering Chemistry Research, 2004. **43**: p. 2610-2618.

97. Horne, P.A. and P.T. Williams, *Reaction of oxygenated biomass pyrolysis model compounds over a ZSM-5 catalyst*. Renewable Energy, 1996. **7**: p. 131-144.
98. Iliopoulou, E.F., et al., *Catalytic upgrading of biomass pyrolysis vapors using transition metal-modified ZSM-5 zeolite*. Applied Catalysis B: Environmental, 2012. **127**: p. 281-290.
99. Cheng, Y.T., et al., *Production of renewable aromatic compounds by catalytic fast pyrolysis of lignocellulosic biomass with bifunctional Ga/ZSM-5 catalysts*. Angewandte Chemie, International Edition in English, 2012. **51**(6): p. 1387-90.
100. Horne, P.A. and P.T. Williams, *Upgrading of biomass-derived pyrolytic vapours over zeolite ZSM-5 catalyst*. Fuel, 1996. **75**: p. 1043-1050.
101. Ma, Z., E. Troussard, and J.A. van Bokhoven, *Controlling the selectivity to chemicals from lignin via catalytic fast pyrolysis*. Applied Catalysis A: General, 2012. **423-424**: p. 130-136.
102. Aho, A., T. Salmi, and D.Y. Murzin, *Catalytic pyrolysis of lignocellulosic biomass*, in *The role of catalysis for the sustainable production of bio-fuels and bio-chemicals*, Elsevier, Editor. 2012: Amsterdam. p. 137-159.
103. Mihalcik, D.J., C.A. Mullen, and A.A. Boateng, *Screening acidic zeolites for catalytic fast pyrolysis of biomass and its components*. Journal of Analytical and Applied Pyrolysis, 2011. **92**(1): p. 224-232.
104. Nguyen, T.S., et al., *Catalytic upgrading of biomass pyrolysis vapours using faujasite zeolite catalysts*. Biomass and Bioenergy, 2013. **48**: p. 100-110.
105. Antonakou, E., et al., *Evaluation of various types of Al-MCM-41 materials as catalysts in biomass pyrolysis for the production of bio-fuels and chemicals*. Fuel, 2006. **85**(14-15): p. 2202-2212.
106. Nilsen, M.H., et al., *Investigation of the effect of metal sites in Me-Al-MCM-41 (Me=Fe, Cu or Zn) on the catalytic behavior during the pyrolysis of wooden based biomass*. Microporous and Mesoporous Materials, 2007. **105**(1-2): p. 189-203.
107. Samolada, M.C., A. Papafotica, and I.A. Vasalos, *Catalyst evaluation for catalytic biomass pyrolysis*. Energy & Fuels, 2000. **14**(6): p. 1161-1167.
108. Mante, O.D., et al., *Catalytic conversion of biomass pyrolysis vapors into hydrocarbon fuel precursors*. Green Chem., 2015. **17**(4): p. 2362-2368.
109. Stefanidis, S.D., et al., *In-situ upgrading of biomass pyrolysis vapors: catalyst screening on a fixed bed reactor*. Bioresource Technology, 2011. **102**(17): p. 8261-7.
110. Wan, S., et al., *Direct catalytic upgrading of biomass pyrolysis vapors by a dual function Ru/TiO₂ catalyst*. AIChE Journal, 2013. **59**: p. 2275-2285.
111. Aho, A., et al., *Catalytic pyrolysis of pine biomass over H-Beta zeolite in a dual-fluidized bed reactor: effect of space velocity on the yield and composition of pyrolysis products*. Topics in Catalysis, 2011. **54**(13-15): p. 941-948.
112. Neumann, G.T. and J.C. Hicks, *Novel Hierarchical Cerium-Incorporated MFI Zeolite Catalysts for the Catalytic Fast Pyrolysis of Lignocellulosic Biomass*. ACS Catalysis, 2012. **2**(4): p. 642-646.
113. Bartholomew, C.H., *Mechanisms of catalyst deactivation*. Applied Catalysis A: General, 2001. **212**: p. 17-60.
114. Elliott, D.C. and T.R. Hart, *Catalytic hydroprocessing of chemical models for bio-oil*. Energy & Fuels, 2008. **23**(2): p. 631-637.
115. Auer, E., et al., *Carbons as supports for industrial precious metal catalysts*. Applied Catalysis A: General, 1998. **173**(2): p. 259-271.
116. Rodríguez-reinoso, F., *The role of carbon materials in heterogeneous catalysis*. Carbon, 1998. **36**(3): p. 159-175.
117. Evans, R.J. and T.A. Milne, *Chemistry of Tar Formation and Maturation in the Thermochemical Conversion of Biomass*, in *Developments in Thermochemical Biomass Conversion*, A.V. Bridgwater and D.G.B. Boocock, Editors. 1997, Springer Netherlands. p. 803-816.

118. Zhang, X., et al., *Formation Mechanism of Levoglucosan and Formaldehyde during Cellulose Pyrolysis*. Energy & Fuels, 2011. **25**(8): p. 3739-3746.
119. Furneaux, R.H., J.M. Mason, and I.J. Miller, *A Novel Hydroxylactone from the Lewis Acid-Catalyzed Pyrolysis of Cellulose*. Journal of the Chemical Society-Perkin Transactions 1, 1988(1): p. 49-51.
120. Shafizadeh, F., et al., *Acid-catalyzed pyrolytic synthesis and decomposition of 1,4:3,6-dianhydro- α -D-glucopyranose*. Carbohydrate Research, 1978. **61**(1): p. 519-528.
121. Fabbri, D., C. Torri, and I. Mancini, *Pyrolysis of cellulose catalysed by nanopowder metal oxides: production and characterisation of a chiral hydroxylactone and its role as building block*. Green Chemistry, 2007. **9**(12): p. 1374.
122. Zhu, X. and Q. Lu, *Production of chemicals from selective fast pyrolysis of biomass*. Biomass, 2010: p. 147-164.
123. Collard, F.X. and J. Blin, *A review on pyrolysis of biomass constituents: Mechanisms and composition of the products obtained from the conversion of cellulose, hemicelluloses and lignin*. Renewable and Sustainable Energy Reviews, 2014. **38**: p. 594-608.
124. Zhou, S., et al., *Effect of the Fast Pyrolysis Temperature on the Primary and Secondary Products of Lignin*. Energy & Fuels, 2013. **27**(10): p. 5867-5877.
125. Patwardhan, P.R., et al., *Distinguishing primary and secondary reactions of cellulose pyrolysis*. Bioresource Technology, 2011. **102**(8): p. 5265-9.
126. Shafizadeh, F., *Pyrolytic Reactions and Products of Biomass*, in *Fundamentals of Thermochemical Biomass Conversion*, R.P. Overend, T.A. Milne, and L.K. Mudge, Editors. 1985, Springer Netherlands. p. 183-217.
127. Shen, D.K. and S. Gu, *The mechanism for thermal decomposition of cellulose and its main products*. Bioresource Technology, 2009. **100**(24): p. 6496-504.
128. Chaouch, M., et al., *Use of wood elemental composition to predict heat treatment intensity and decay resistance of different softwood and hardwood species*. Polymer Degradation and Stability, 2010. **95**(12): p. 2255-2259.
129. Shafizadeh, F., G.D. McGinnis, and C.W. Philpot, *Thermal degradation of xylan and related model compounds*. Carbohydrate Research, 1972. **25**(1): p. 23-33.
130. Antal Jr, M.J., *Biomass pyrolysis: a review of the literature part 1—carbohydrate pyrolysis*, in *Advances in solar energy*. 1985, Springer. p. 61-111.
131. Kodaira, K., Y. Ōnishi, and K. Ito, *An oligomerization of 2-methoxy-4-vinylphenol*. Die Makromolekulare Chemie, Rapid Communications, 1980. **1**(7): p. 427-431.
132. Renz, M., *Ketonization of Carboxylic Acids by Decarboxylation: Mechanism and Scope*. European Journal of Organic Chemistry, 2005. **2005**(6): p. 979-988.
133. Glinski, M., J. Kijenski, and A. Jakubowski, *Ketones from monocarboxylic acids: catalytic ketonization over oxide systems*. Applied Catalysis A: General, 1995. **128**: p. 209-217.
134. Crisci, A.J., et al., *Cascade Reactions for the Continuous and Selective Production of Isobutene from Bioderived Acetic Acid Over Zinc-Zirconia Catalysts*. ACS Catalysis, 2014. **4**(11): p. 4196-4200.
135. Blake, P.G. and G.E. Jackson, *The thermal decomposition of acetic acid*. Journal of the Chemical Society B: Physical Organic, 1968(0): p. 1153-1155.
136. Blake, P.G. and G.E. Jackson, *High-and low-temperature mechanisms in the thermal decomposition of acetic acid*. Journal of the Chemical Society B: Physical Organic, 1969: p. 94-96.
137. Amen-Chen, C., H. Pakdel, and C. Roy, *Production of monomeric phenols by thermochemical conversion of biomass: a review*. Bioresource Technology, 2001. **79**(3): p. 277-299.
138. Bru, K., et al., *Pyrolysis of metal impregnated biomass: An innovative catalytic way to produce gas fuel*. Journal of Analytical and Applied Pyrolysis, 2007. **78**(2): p. 291-300.
139. Di Blasi, C., A. Galgano, and C. Branca, *Effects of potassium hydroxide impregnation on wood pyrolysis*. Energy & Fuels, 2009. **23**(2): p. 1045-1054.

140. Eom, I.Y., et al., *Effect of essential inorganic metals on primary thermal degradation of lignocellulosic biomass*. Bioresource Technology, 2012. **104**: p. 687-94.
141. Nowakowski, D.J. and J.M. Jones, *Uncatalysed and potassium-catalysed pyrolysis of the cell-wall constituents of biomass and their model compounds*. Journal of Analytical and Applied Pyrolysis, 2008. **83**(1): p. 12-25.
142. Jakab, E., O. Faix, and F. Till, *Thermal decomposition of milled wood lignins studied by thermogravimetry/mass spectrometry*. Journal of Analytical and Applied Pyrolysis, 1997. **40-41**: p. 171-186.
143. Richards, G.N. and G. Zheng, *Influence of metal ions and of salts on products from pyrolysis of wood: Applications to thermochemical processing of newsprint and biomass*. Journal of Analytical and Applied Pyrolysis, 1991. **21**(1-2): p. 133-146.
144. Font, R., et al., *Catalytic pyrolysis of almonds shells: influence of temperature and CoCl_2 almond shell ratio*. The canadian journal of chemical engineering, 1990. **68**: p. 312-318.
145. Beaumont, O. and Y. Schwob, *Influence of physical and chemical parameters on wood pyrolysis*. Industrial & Engineering Chemistry Process Design and Development, 1984. **23**(4): p. 637-641.
146. Branca, C., C. Di Blasi, and A. Galgano, *Catalyst screening for the production of furfural from corncob pyrolysis*. Energy & Fuels, 2012. **26**(3): p. 1520-1530.
147. Małeck, A., et al., *Mechanism of Thermal Decomposition of d-metals Nitrates Hydrates*. Journal of Thermal Analysis and Calorimetry, 2000. **60**(1): p. 17-23.
148. Afzal, M., P. Butt, and H. Ahmad, *Kinetics of thermal decomposition of metal acetates*. Journal of thermal analysis, 1991. **37**(5): p. 1015-1023.
149. Siriwardane, R.V., et al., *Decomposition of the sulfates of copper, iron (II), iron (III), nickel, and zinc: XPS, SEM, DRIFTS, XRD, and TGA study*. Applied Surface Science, 1999. **152**(3-4): p. 219-236.
150. Mishra, S. and S. Kanungo, *Thermal dehydration and decomposition of nickel chloride hydrate ($\text{NiCl}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$)*. Journal of thermal analysis, 1992. **38**(11): p. 2417-2436.
151. Shafizadeh, F., R.H. Furneaux, and T.T. Stevenson, *Some reactions of levoglucosenone*. Carbohydrate Research, 1979. **71**(1): p. 169-191.
152. Branca, C., et al., *H_2SO_4 -catalyzed pyrolysis of corncobs*. Energy & Fuels, 2011. **25**(1): p. 359-369.
153. Dobe, G., et al., *Application of catalysts for obtaining 1,6-anhydrosaccharides from cellulose and wood by fast pyrolysis*. Journal of Analytical and Applied Pyrolysis, 2005. **74**(1-2): p. 401-405.
154. Dobe, G., et al., *Pre-treatment of biomass with phosphoric acid prior to fast pyrolysis*. Journal of Analytical and Applied Pyrolysis, 2003. **68-69**: p. 197-211.
155. Terakado, O., A. Amano, and M. Hirasawa, *Explosive degradation of woody biomass under the presence of metal nitrates*. Journal of Analytical and Applied Pyrolysis, 2009. **85**(1-2): p. 231-236.
156. Collard, F.-X., et al., *Influence of impregnated iron and nickel on the pyrolysis of cellulose*. Biomass and Bioenergy, 2015. **80**: p. 52-62.
157. Collard, F.X., et al., *Influence of impregnated metal on the pyrolysis conversion of biomass constituents*. Journal of Analytical and Applied Pyrolysis, 2012. **95**: p. 213-226.
158. Richardson, Y., et al., *In situ generation of Ni metal nanoparticles as catalyst for H_2 -rich syngas production from biomass gasification*. Applied Catalysis A: General, 2010. **382**(2): p. 220-230.
159. van den Broek, R., et al., *The energy crop growth model SILVA: description and application to eucalyptus plantations in Nicaragua*. Biomass and Bioenergy, 2001. **21**(5): p. 335-349.
160. Pearson, R.G., *Hard and soft acids and bases, HSAB, part 1: Fundamental principles*. Journal of Chemical Education, 1968. **45**(9): p. 581.
161. Davidsson, K.O., et al., *The effects of fuel washing techniques on alkali release from biomass*. Fuel, 2002. **81**: p. 137-142.

162. Pourbaix, M., *Thermodynamique des solutions aqueuses diluées. Représentation graphique du rôle du pH et du potentiel*. 1945, Technische Hoogeschool Delft: Thèse de doctorat. p. 144.
163. Mayer, Z.A., A. Apfelbacher, and A. Hornung, *A comparative study on the pyrolysis of metal- and ash-enriched wood and the combustion properties of the gained char*. Journal of Analytical and Applied Pyrolysis, 2012. **96**: p. 196-202.
164. Oudenhoven, S.R.G., et al., *Demineralization of wood using wood-derived acid: Towards a selective pyrolysis process for fuel and chemicals production*. Journal of Analytical and Applied Pyrolysis, 2013. **103**(0): p. 112-118.
165. Patwardhan, P.R., et al., *Influence of inorganic salts on the primary pyrolysis products of cellulose*. Bioresource Technology, 2010. **101**(12): p. 4646-55.
166. Gonçalves, A., et al., *Highly dispersed ceria on activated carbon for the catalyzed ozonation of organic pollutants*. Applied Catalysis B: Environmental, 2012. **113-114**(0): p. 308-317.
167. Serrano-Ruiz, J.C., et al., *Preparation and characterization of CeO₂ highly dispersed on activated carbon*. Materials Research Bulletin, 2008. **43**(7): p. 1850-1857.
168. Bridgwater, A.V., D. Meier, and D. Radlein, *An overview of fast pyrolysis of biomass*. Organic geochemistry, 1999. **30**: p. 1479-1493.
169. Remón, J., et al., *Production of a hydrogen-rich gas from fast pyrolysis bio-oils: Comparison between homogeneous and catalytic steam reforming routes*. International Journal of Hydrogen Energy, 2014. **39**(1): p. 171-182.
170. Szulejko, J.E. and K.-H. Kim, *Re-evaluation of effective carbon number (ECN) approach to predict response factors of 'compounds lacking authentic standards or surrogates' (CLASS) by thermal desorption analysis with GC-MS*. Analytica Chimica Acta, 2014. **851**: p. 14-22.
171. Ona, T., et al., *Relationship of Lignin Content, Lignin Monomeric Composition and Hemicellulose Composition in the Same Trunk Sought by their Within-Tree Variations in Eucalyptus camaldulensis and E. globulus*. Holzforschung - International Journal of the Biology, Chemistry, Physics and Technology of Wood, 2009. **51**: p. 396-404.
172. Brunauer, S., P.H. Emmett, and E. Teller, *Adsorption of Gases in Multimolecular Layers*. Journal of the American Chemical Society, 1938. **60**(2): p. 309-319.
173. Fratini, E., et al., *SANS Analysis of the microstructural evolution during the aging of pyrolysis oils from biomass*. Langmuir, 2006. **22**: p. 306-312.
174. Ingram, L., et al., *Pyrolysis of Wood and Bark in an Auger Reactor: Physical Properties and Chemical Analysis of the Produced Bio-oils*. Energy & Fuels, 2008. **22**(1): p. 614-625.
175. Fabbri, D., C. Torri, and V. Baravelli, *Effect of zeolites and nanopowder metal oxides on the distribution of chiral anhydrosugars evolved from pyrolysis of cellulose: An analytical study*. Journal of Analytical and Applied Pyrolysis, 2007. **80**(1): p. 24-29.
176. Varhegyi, G., et al., *Simultaneous thermogravimetric-mass spectrometric studies of the thermal decomposition of biopolymers. 1. Avicel cellulose in the presence and absence of catalysts*. Energy & Fuels, 1988. **2**(3): p. 267-272.
177. Vivier, L. and D. Duprez, *Ceria-based solid catalysts for organic chemistry*. ChemSusChem, 2010. **3**(6): p. 654-78.
178. Scott, D.S., et al., *Pretreatment of poplar wood for fast pyrolysis: rate of cation removal*. Journal of Analytical and Applied Pyrolysis, 2001. **57**(2): p. 169-176.
179. Shimada, N., H. Kawamoto, and S. Saka, *Different action of alkali/alkaline earth metal chlorides on cellulose pyrolysis*. Journal of Analytical and Applied Pyrolysis, 2008. **81**(1): p. 80-87.
180. Rutkowski, P., *Pyrolysis of cellulose, xylan and lignin with the K₂CO₃ and ZnCl₂ addition for bio-oil production*. Fuel Processing Technology, 2011. **92**(3): p. 517-522.
181. Brockner, W., C. Ehrhardt, and M. Gjikaj, *Thermal decomposition of nickel nitrate hexahydrate, Ni(NO₃)₂·6H₂O, in comparison to Co(NO₃)₂·6H₂O and Ca(NO₃)₂·4H₂O*. Thermochimica Acta, 2007. **456**(1): p. 64-68.
182. Małecki, A. and B. Małecka, *Formation of N₂O during thermal decomposition of d-metal hydrates nitrates*. Thermochimica Acta, 2006. **446**(1-2): p. 113-116.

183. Strydom, C.A. and C.P.J. Van Vuuren, *The thermal decomposition of cerium (III) nitrate*. Journal of Thermal Analysis, 1987. **32**: p. 157-160.
184. Živković, Ž.D., D.T. Živković, and D.B. Grujičić, *Kinetics and Mechanism of the Thermal Decomposition of $M(NO_3)_2 \cdot nH_2O$ ($M=Cu, Co, Ni$)*. Journal of Thermal Analysis and Calorimetry, 1998. **53**(2): p. 617-623.
185. Morozov, I.V., et al., *Thermal decomposition of $Cu(NO_3)_2 \cdot 3H_2O$ at reduced pressures*. Thermochemica Acta, 2003. **403**(2): p. 173-179.
186. Wieczorek-Ciurawa, K. and A.J. Kozak, *The Thermal Decomposition of $Fe(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$* . Journal of Thermal Analysis and Calorimetry, 1999. **58**(3): p. 647-651.
187. Mu, J. and D.D. Perlmutter, *Thermal decomposition of metal nitrates and their hydrates*. Thermochemica Acta, 1982. **56**(3): p. 253-260.
188. Maneva, M. and N. Petroff, *The thermal dehydration, decomposition and kinetics of $Mn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ and its deuterated analogue*. Journal of Thermal Analysis, 1990. **36**(7-8): p. 2511-2520.
189. Nikolic, R., et al., *Physico-chemical characterization of thermal decomposition course in zinc nitrate-copper nitrate hexahydrates*. Journal of Thermal Analysis and Calorimetry, 2006. **86**(2): p. 423-428.
190. Biswick, T., et al., *The role of anhydrous zinc nitrate in the thermal decomposition of the zinc hydroxy nitrates $Zn_5(OH)_8(NO_3)_2 \cdot 2H_2O$ and $ZnOHNO_3 \cdot H_2O$* . Journal of Solid State Chemistry, 2007. **180**(4): p. 1171-1179.
191. Ehrhardt, C., M. Gjikaj, and W. Brockner, *Thermal decomposition of cobalt nitrate compounds: Preparation of anhydrous cobalt(II)nitrate and its characterisation by Infrared and Raman spectra*. Thermochemica Acta, 2005. **432**(1): p. 36-40.
192. Małecka, B., et al., *Mass spectral studies on the mechanism of thermal decomposition of $Zn(NO_3)_2 \cdot nH_2O$* . Thermochemica Acta, 2003. **404**(1-2): p. 125-132.
193. Olsson, L., et al., *A Kinetic Study of Oxygen Adsorption/Desorption and NO Oxidation over Pt/Al_2O_3 Catalysts*. The Journal of Physical Chemistry B, 1999. **103**(47): p. 10433-10439.
194. Carrier, M., et al., *Thermogravimetric analysis as a new method to determine the lignocellulosic composition of biomass*. Biomass and Bioenergy, 2011. **35**(1): p. 298-307.
195. Jeguirim, M., et al., *Oxidation mechanism of carbon black by NO_2 : Effect of water vapour*. Fuel, 2005. **84**(14-15): p. 1949-1956.
196. Gürbüz, E., et al., *Role of acid catalysis in the conversion of lignocellulosic biomass to fuels and chemicals*, in *The role of catalysis for the sustainable production of bio-fuels and bio-chemicals*, Elsevier, Editor. 2012. p. 262-288.
197. Dumitrache, F., et al., *Iron-iron oxide core-shell nanoparticles synthesized by laser pyrolysis followed by superficial oxidation*. Applied Surface Science, 2005. **247**(1-4): p. 25-31.
198. Duan, F., et al., *Heterogeneous Fenton-like degradation of 4-chlorophenol using iron/ordered mesoporous carbon catalyst*. Journal of Environmental Sciences, 2014. **26**(5): p. 1171-1179.
199. Richardson, Y., et al., *Catalytic Investigation of in-Situ Generated Ni Metal Nanoparticles for Tar Conversion During Biomass Pyrolysis*. The Journal of Physical Chemistry C, 2013. **117**: p. 23812-23831.
200. Marrani, A.G., et al., *Electrochemically deposited ZnO films: an XPS study on the evolution of their surface hydroxide and defect composition upon thermal annealing*. Journal of Solid State Electrochemistry, 2013. **18**(2): p. 505-513.
201. Spencer, M.S., *Stable and metastable metal surfaces in heterogenous catalysis*. Nature, 1986. **323**: p. 685-687.
202. Perry, R.H. and D.W. Green, *Perry's Chemical Handbook Engineers' Handbook 7th edition*. 1998.
203. Bartels, M., et al., *Agglomeration in fluidized beds at high temperatures: Mechanisms, detection and prevention*. Progress in Energy and Combustion Science, 2008. **34**(5): p. 633-666.

204. Dooley, K.M., et al., *Ketones from acid condensation using supported CeO₂ catalysts: Effect of additives*. Applied Catalysis A: General, 2007. **320**(0): p. 122-133.
205. Snell, R.W. and B.H. Shanks, *Ceria calcination temperature influence on acetic acid ketonization: Mechanistic insights*. Applied Catalysis A: General, 2013. **451**(0): p. 86-93.
206. Snell, R.W., et al., *Catalysis with ceria nanocrystals: Bio-oil model compound ketonization*. Applied Catalysis A: General, 2013. **464–465**(0): p. 288-295.
207. Froc, J., *Balade au pays des fromages - Les traditions fromagères en France*, ed. E. Quae. 2006, Paris, France.
208. Racyte, J., et al., *Alternating electric field fluidized bed disinfection performance with different types of granular activated carbon*. Separation and Purification Technology, 2014. **132**(0): p. 70-76.
209. Bui, V.N., et al., *Hydrodeoxygenation of guaiacol with CoMo catalysts. Part I: Promoting effect of cobalt on HDO selectivity and activity*. Applied Catalysis B: Environmental, 2011. **101**(3-4): p. 239-245.
210. Graça, I., et al., *Catalytic cracking in the presence of guaiacol*. Applied Catalysis B: Environmental, 2011. **101**(3-4): p. 613-621.
211. Yang, L., et al., *Green and efficient synthesis route of catechol from guaiacol*. Journal of Molecular Catalysis A: Chemical, 2013. **368–369**: p. 61-65.
212. Srinivasan, V., et al., *Catalytic Pyrolysis of Torrefied Biomass for Hydrocarbons Production*. Energy & Fuels, 2012: p. A-G.
213. Lu, Q., et al., *Catalytic Upgrading of Biomass Fast Pyrolysis Vapors with Nano Metal Oxides: An Analytical Py-GC/MS Study*. Energies, 2010. **3**(11): p. 1805-1820.
214. Jones, S.B., et al., *Production of Gasoline and Diesel from Biomass via Fast Pyrolysis, Hydrotreating and Hydrocracking: A Design Case*. 2009, US Department of Energy.
215. Brown, T.R., et al., *Techno-economic analysis of biomass to transportation fuels and electricity via fast pyrolysis and hydroprocessing*. Fuel, 2013. **106**: p. 463-469.
216. *Report of the hydrogen production expert panel: a subcommittee of the hydrogen & fuel cell technical advisory committee*. 2013, US Department of Energy: Washington DC.

Annexes

Annexe A : Les réacteurs de pyrolyse flash à cône rotatif et de pyrolyse ablative

Bien que le réacteur de pyrolyse à lit fluidisé soit le procédé le plus répandu, d'autres réacteurs de pyrolyse ont été développés dans les laboratoires de recherche. Dans cette annexe, nous présentons le réacteur à cône rotatif ainsi que le réacteur de pyrolyse ablative (figure 86).

Réacteur de pyrolyse à cône rotatif

Ce réacteur est constitué d'un cône maintenu dans une enceinte chauffée qui tourne autour d'un axe vertical. La force centrifuge entraîne la biomasse et le sable chauffé vers le haut du réacteur. Les vapeurs sont collectées dans un système de condensation des bio-huiles constitué d'un échangeur et d'un filtre électrostatique. Le sable et les charbons sont brûlés et réinjectés dans le réacteur. Ce réacteur nécessite relativement peu de gaz vecteur.

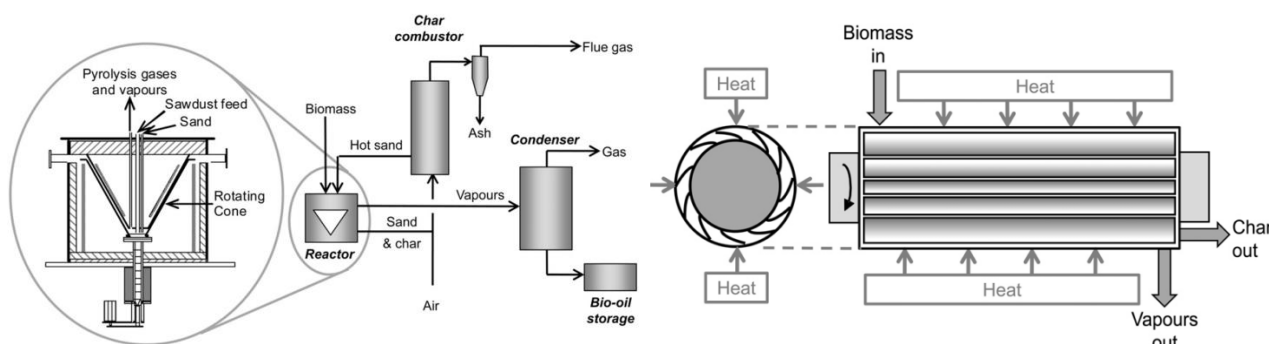


Figure 86 Schémas d'un réacteur à cône rotatif (à gauche) et d'un réacteur de pyrolyse ablative (à droite). D'après Bridgwater [43]

Réacteur de pyrolyse ablative

Le principe de fonctionnement du réacteur de pyrolyse ablative est sensiblement différent. Sur ce réacteur, la chaleur est transférée en « pressant » la biomasse contre la paroi chaude par l'intermédiaire d'une pièce en rotation. Une fraction des vapeurs se condense dans le réacteur et forme un film qui assure la lubrification du système. Les charbons et les vapeurs sont piégés à la sortie du réacteur. Les rendements dépendent fortement de la pression appliquée sur la biomasse, de la vitesse de frottement de la particule de bois sur la paroi, du flux thermique et de la température du réacteur. La composition des bio-huiles obtenues est très proche de ce qui est obtenu sur les autres types de réacteurs de pyrolyse.

Annexe B : Méthode de construction des courbes de niveaux de densité énergétique sur un diagramme de Van Krevelen

D'après Channiwala [92], le PCS (exprimé en MJ/kg) peut être estimé à partir de la corrélation suivante dans le cas simplifié d'un combustible composé uniquement de carbone, d'hydrogène et d'oxygène :

$$PCS = \alpha x_C + \beta x_H + \gamma x_O$$

Équation 50 Calcul du PCS à partir de la corrélation de Channiwala en absence de soufre, d'azote et de cendres

Avec x_C , x_H et x_O les fractions massiques de C, H et O et α_{ch} , β_{ch} et γ_{ch} les coefficients correspondants (exprimés en MJ/kg) déterminés par Channiwala.

Cette corrélation est valable sur le domaine : C [0 ; 92,25]%mass, H [0,43 ; 25,15]%mass et O [0 ; 50]%mass.

$$\alpha_{ch} = 34,91 \text{ MJ/kg}$$

$$\beta_{ch} = 117,83 \text{ MJ/kg}$$

$$\gamma_{ch} = -10,34 \text{ MJ/kg}$$

Le PCI peut être calculé à partir du PCS :

$$PCS = PCI + \frac{m_{H_2O}}{m_{combustible}} L_V$$

Équation 51 Correspondance PCI/PCS

Avec $m_{combustible}$ la masse de combustible et m_{H_2O} la masse d'eau produite par combustion totale de ce combustible. L_V est l'enthalpie de vaporisation massique de l'eau avec $L_V(100^\circ\text{C}) = 2,25 \text{ MJ/kg}$.

$$\text{Or, } m_{H_2O} = m_H \frac{M_{H_2O}}{2M_H} \approx 9m_H$$

Équation 52 Estimation de la masse d'eau rejetée par combustion totale à partir de la masse d'hydrogène présente dans l'huile

En supposant que la masse molaire de l'eau M_{H_2O} et que la masse atomique de l'hydrogène M_H valent respectivement 18g/mol et 1g/mol.

$$\text{Donc, } PCS \approx PCI + 9x_H L_V$$

Équation 53 Correspondance PCI/PCS à partir de la teneur massique en hydrogène

D'après les équations précédentes :

$$PCI = \alpha_{ch} x_C + (\beta_{ch} - 9L_V) x_H + \gamma_{ch} x_O$$

Équation 54 Calcul du PCI à partir de la corrélation de Channiwala

D'où :

$$PCI = \frac{1}{M_C n_C + M_H n_H + M_O n_O} [\alpha_{Ch} M_C n_C + (\beta_{Ch} - 9L_V) M_H n_H + \gamma_{Ch} M_O n_O]$$

Équation 55 Calcul du PCI à partir de la corrélation de Channiwala

Avec M_C et M_O les masses atomiques du carbone et de l'oxygène et n_C , n_H et n_O le nombre de moles de carbone, d'hydrogène et d'oxygène.

$$PCI = \frac{1}{12n_C + n_H + 16n_O} [12\alpha_{Ch} n_C + (\beta_{Ch} - 9L_V) n_H + 16\gamma_{Ch} n_O]$$

Équation 56 Calcul du PCI à partir de la corrélation de Channiwala

Donc :

$$PCI = \frac{1}{12 + (H/C) + 16(O/C)} [12\alpha_{Ch} + (\beta_{Ch} - 9L_V)(H/C) + 16\gamma_{Ch}(O/C)]$$

Équation 57 Calcul du PCI à partir de la corrélation de Channiwala en fonction des ratios molaire O/C et H/C

Avec (O/C) et (H/C) les ratios molaires.

Finalement, l'équation des courbes de niveaux de densité énergétique (à PCI constant) est la suivante :

$$(H/C) = 16 \frac{(\gamma_{Ch} - PCI)}{PCI - \beta_{Ch} + 9L_V} (O/C) + 12 \frac{(\alpha_{Ch} - PCI)}{PCI - \beta_{Ch} + 9L_V}$$

Équation 58 Equation des courbes de niveaux de densité énergétiques sur un diagramme de Van Krevelen fonction des ratios molaire O/C et H/C. Cette équation est exprimée à partir des coefficients de Channiwala

Annexe C : Structure cristalline et activité catalytique des zéolithes

Les zéolithes sont des aluminosilicates qui présentent une structure cristalline. La structure cristallographique des principales zéolithes – FAU, MOR et MFI – mises en œuvre pour le craquage catalytique des vapeurs de pyrolyse est détaillée sur la figure 87.

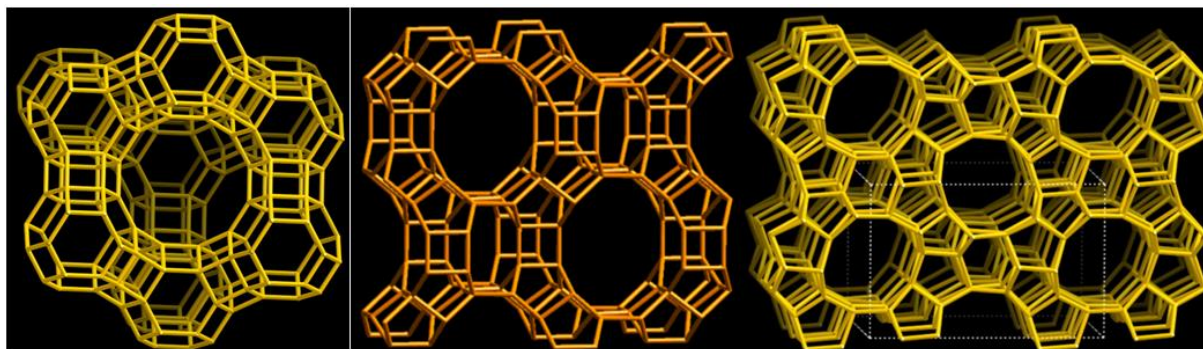


Figure 87 Structure cristallographique de différentes zéolithes. De gauche à droite : FAU (faujasite), MOR (mordenite) et MFI (source : <http://www.iza-structure.org/databases/>)

Notons que l'activité catalytique des zéolithes provient des nombreux sites actifs acides qu'elles contiennent. Ces sites sont dus aux lacunes électroniques (acides de Brønsted) créées dans la structure par les atomes d'aluminium trivalent (figure 88).

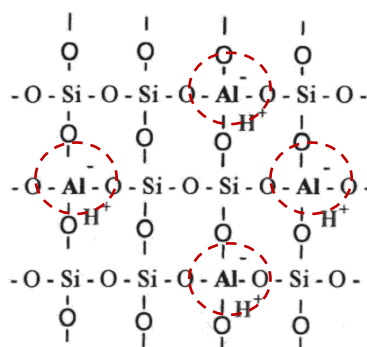


Figure 88 Sites catalytiques acides de Brønsted sur une structure de type aluminosilicates (ratio $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 2$)

Annexe D : Détermination du temps de séjour des vapeurs de pyrolyse dans le réacteur à lit fluidisé

Cette annexe présente le calcul du temps de séjour des vapeurs de pyrolyse dans le réacteur à lit fluidisé entre le moment où elles sont produites et le moment où elles sont condensées. Sur le schéma, seule la zone de pyrolyse du réacteur est représentée. Elle contient le sable et la biomasse. Une fois formées, les vapeurs sont évacuées dans la zone de désengagement (1). Elles passent ensuite dans le tube (2) qui permet l'alimentation tangentielle des vapeurs dans le cyclone (3). Les vapeurs sont ensuite envoyées vers l'échangeur par l'intermédiaire d'un deuxième tube (4). Nous supposons que les vapeurs sont immédiatement condensées dans l'échangeur.

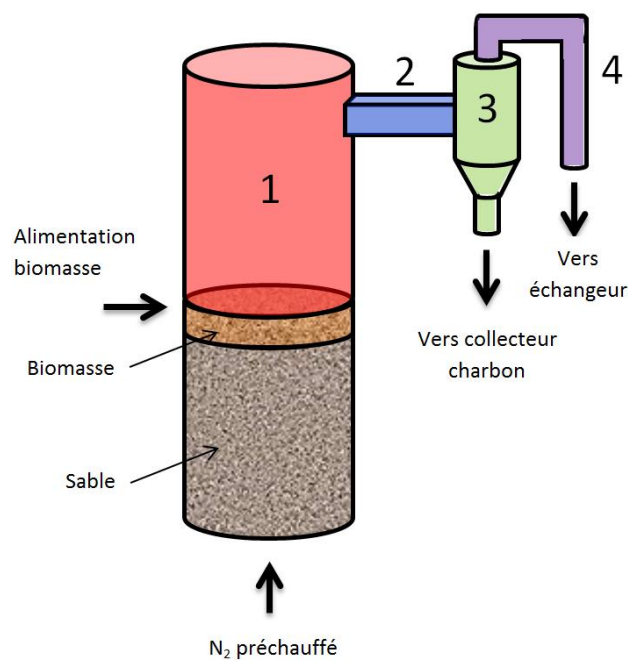


Figure 89 Représentation schématique du réacteur de pyrolyse à lit fluidisé

Les volumes, les débits et les températures dans les quatre sections du réacteur sont donnés dans le tableau 25. Les temps de séjour sont calculés dans chaque section.

Section	Volume (cm ³)	Température (°C)	Débit (L/min)	Temps séjour (s)
1	126	500	13,3	0,57
2	2	500	13,3	0,01
3	25	500	13,3	0,11
4	6	430	12,1	0,03
Total				0,71

Tableau 25 Calcul du temps de séjour des vapeurs de pyrolyse dans le réacteur à lit fluidisé

Le temps de séjour global des vapeurs de pyrolyse est de 0,71s.

Annexe E : Dimensionnement de l'étage de condensation en sortie du réacteur lit fluidisé : différentes configurations

Deux systèmes de condensation ont été testés afin de collecter les huiles sans solvant et en une seule fraction. Dans le premier cas (configuration n°1), un électrofiltre thermostaté ($T_{\text{condensation}}=0^{\circ}\text{C}$, $U_{\text{électrofiltre}}=10\text{kV}$) a été placé en sortie du cyclone. Les bio-huiles sont récupérées dans un collecteur placé en dessous. Dans le deuxième cas (configuration n°2), les vapeurs sont refroidies à l'aide d'un échangeur thermique ($T_{\text{condensation}}=0^{\circ}\text{C}$) avant d'être piégées par un électrofiltre. Deux types d'électrofiltres ont été utilisés : un électrofiltre avec une anode interne (configuration n°2a) et l'autre avec une anode externe (configuration n°2b). Un piège contenant des billes de silicagel est placé en aval pour récupérer les vapeurs légères (principalement de l'eau et de l'acide acétique).

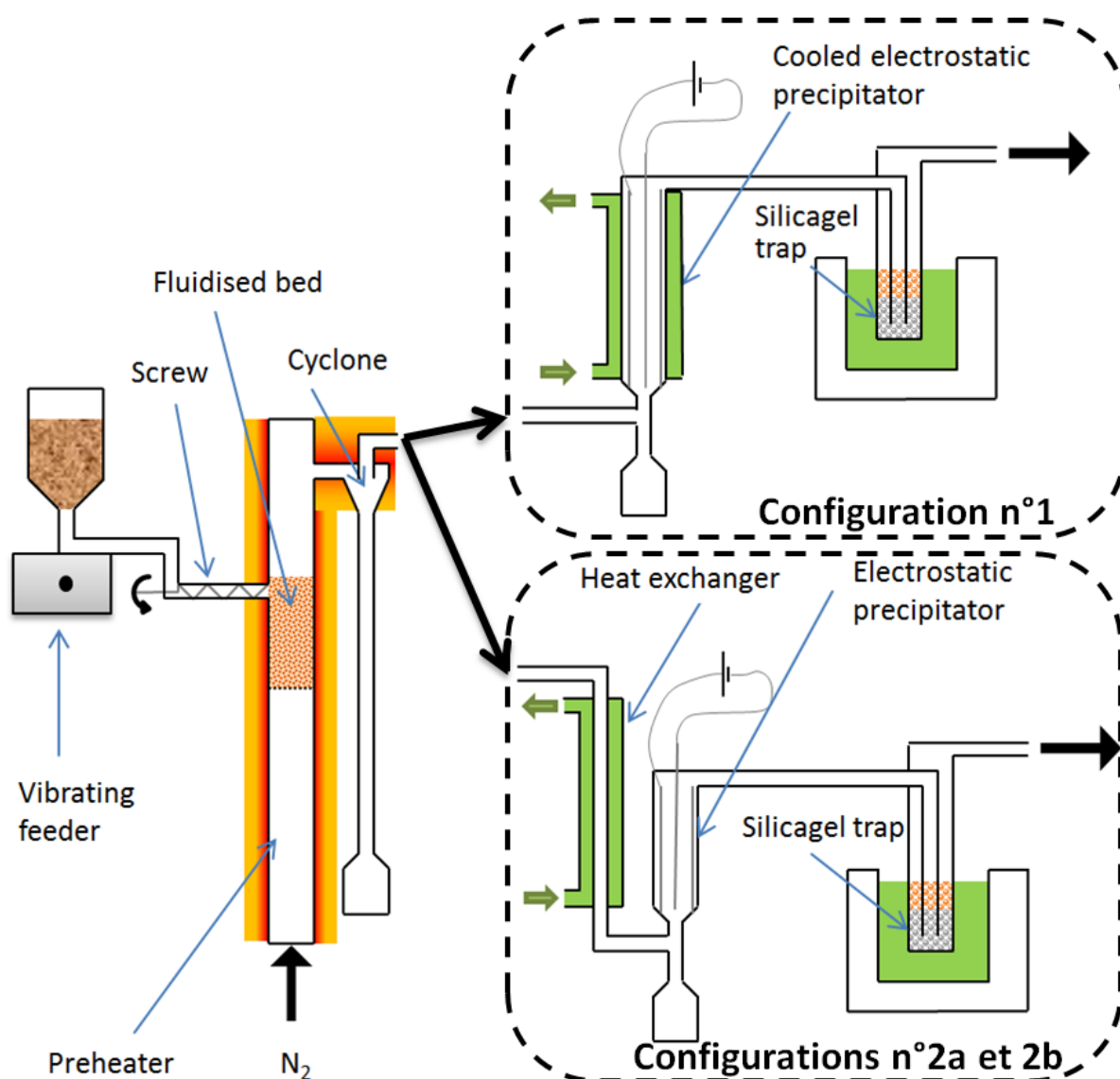


Figure 90 Représentation schématique des différentes configurations mises en œuvre pour condenser les vapeurs de pyrolyse. La configuration n°1 fait appel à un filtre électrostatique thermostaté. Dans les configurations n°2a et 2b, l'échangeur est suivi d'un filtre électrostatique possédant respectivement une anode interne et une anode externe

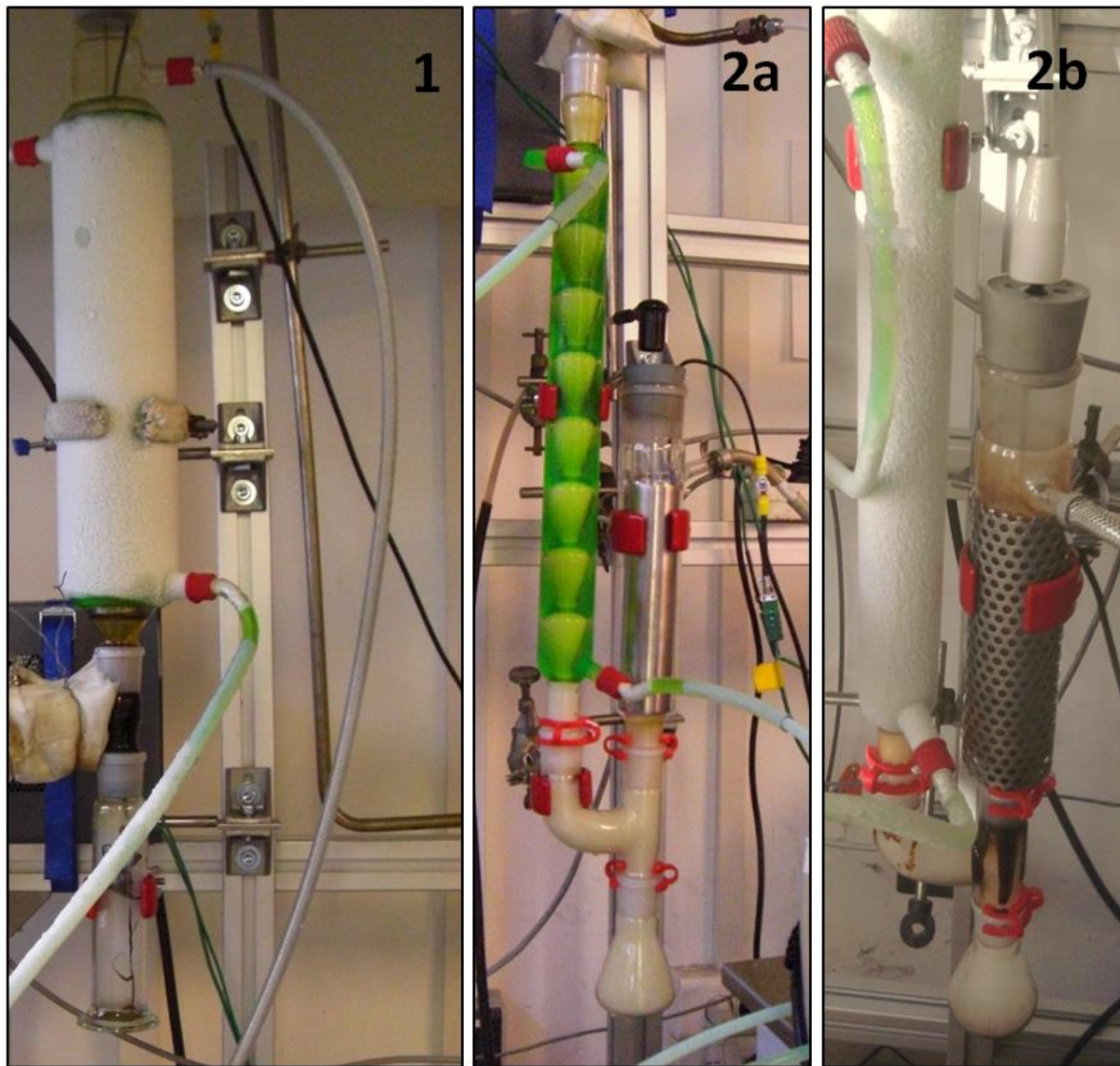


Figure 91 Photographies des trois configurations mises en œuvre pour condenser les vapeurs de pyrolyse en sortie du réacteur de pyrolyse à lit fluidisé

Les rendements en huiles de pyrolyse sont divisés en trois sous-groupes : les bio-huiles lourdes, les bio-huiles collectées et les bio-huiles légères. Les bio-huiles légères représentent les vapeurs résiduelles récupérées dans le piège à silicagel. Cette fraction est principalement constituée d'eau, d'acide acétique et, dans une moindre mesure, de furfural. La fraction des bio-huiles lourdes est constituée de molécules à haut point d'ébullition. Ces molécules condensent dans la section entre le cyclone et l'échangeur thermique. Il s'agit principalement de dérivés monomériques de lignine. Cette fraction revêt un intérêt particulier puisqu'il s'agit de molécules faiblement oxygénées. Les bio-huiles collectées sont récupérées (sans solvant) dans le flacon placé sous le filtre électrostatique. La configuration n°1 a été conçue pour permettre de récupérer conjointement ces deux dernières fractions (bio-huiles et fraction lourde).

Les rendements de pyrolyse flash obtenus avec les trois configurations de condensations sont présentés sur la figure 92. Le bouclage (bilan massique) est supérieur à 98,5% dans les cas 2a et 2b, en revanche le bouclage est de 86% avec l'électrofiltre thermostaté (configuration n°1). L'électrofiltre thermostaté est beaucoup moins efficace que l'électrofiltre avec anode interne (configuration n°2a)

et avec anode externe (configuration n°2b). En effet, de nombreux arcs électriques ont été observés dans cette configuration, ce qui réduit l'efficacité de l'électrofiltre. En conséquence, la proportion d'huiles récupérées dans le silicagel augmente. Les rendements en charbon et en gaz sont en moyenne de 14% et 13% respectivement quelle que soit la configuration. Les rendements obtenus à partir des configurations 2a et 2b sont très proches, ce qui atteste de la bonne répétabilité de ces essais.

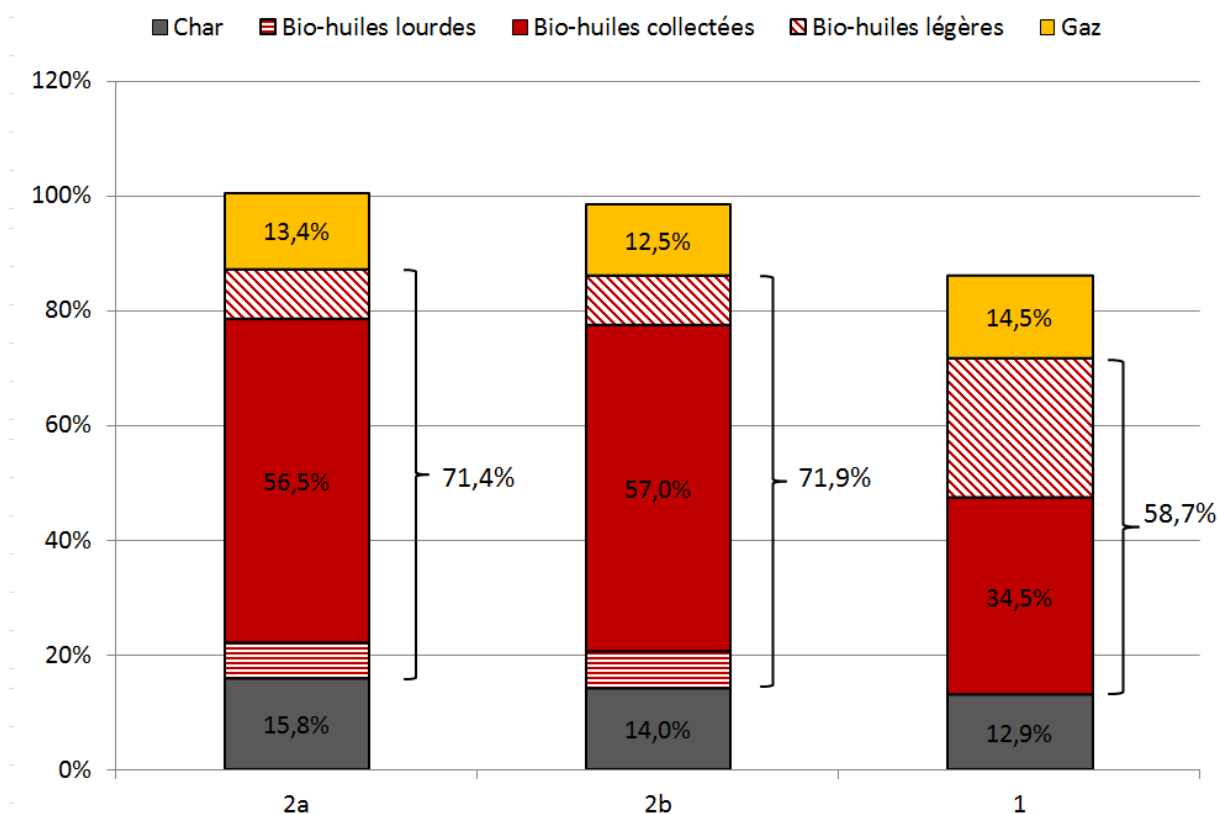


Figure 92 Rendements en bio-huiles, en charbon et en gaz obtenus à partir de ces trois configurations. Biomasse : *eucalyptus camaldulensis* non séché

Annexe F : Comparaison des caractéristiques des réacteurs de pyrolyse à lit fixe et à lit fluidisé

Le réacteur tubulaire à lit fixe et le réacteur à lit fluidisé permettent de convertir la biomasse en bio-huiles. Le réacteur tubulaire est un réacteur discontinu utilisé pour convertir quelques grammes de biomasse ($\approx 6\text{g/batch}$). L'intérêt de ce réacteur est qu'il permet de mesurer précisément la vitesse de montée en température par l'intermédiaire d'un thermocouple placé dans le lit de biomasse. De plus, les vapeurs sont évacuées et condensées en quelques secondes afin de limiter les réactions de craquage thermique. Le réacteur à lit fluidisé est un réacteur continu. Il a été dimensionné pour convertir environ 80g de biomasse par heure. La vitesse de chauffe des particules est très rapide, cependant, elle n'est pas directement mesurable. Selon Papadikis *et al.* [55] les particules de biomasse atteignent la température du réacteur en 0,6s. En conséquence, les rendements en bio-huiles sont plus importants sur le réacteur à lit fluidisé. De plus, une vitesse de chauffe importante favorise la production de dérivés de la lignine peu oxygénés [35]. Bien que ces deux indicateurs soient intimement liés, le flux thermique est plus approprié que la vitesse de chauffe pour caractériser la sévérité de la pyrolyse [56]. Le coefficient d'échange thermique du réacteur tubulaire est de $50\text{W}/(\text{m}^2.\text{K})$ à 500°C [38]. Même si il n'a pas été directement mesuré, le coefficient d'échange thermique du réacteur à lit fluidisé est de l'ordre de $350\text{W}/(\text{m}^2.\text{K})$ [55]. Ces données sont en accord avec Mauviel *et al.* [54] qui estime que les échanges thermiques sont dix fois plus intenses en lit fluidisé qu'en lit fixe. Enfin, le temps de séjour des vapeurs de pyrolyse est de 2s [27] sur le réacteur à lit fixe et de 0,7s sur le réacteur à lit fluidisé. Les données comparant les deux réacteurs sont résumées dans le tableau 26.

	Réacteur tubulaire lit fixe	Réacteur lit fluidisé
Coefficient d'échange thermique	$\approx 50\text{ W}/(\text{m}^2.\text{K})$	$\approx 350\text{ W}/(\text{m}^2.\text{K})$
Temps de séjour de vapeurs	$\approx 2\text{s}$	$\approx 0,7\text{s}$
Alimentation en biomasse	Batch ($\approx 6\text{g/batch}$)	Continu ($\approx 80\text{g/h}$)
Rendements en bio-huiles	$\approx 50\%$	$\approx 65\%$

Tableau 26 Comparaison des caractéristiques des réacteurs de pyrolyse à lit fixe et à lit fluidisé

Annexe G : Détermination du taux de récupération des métaux dans les charbons par pyrolyse de biomasse imprégnée

Les taux de récupération des métaux piégés dans le charbon par pyrolyse de biomasse imprégnée ont été mesurés à partir des teneurs en métaux mesurées dans la biomasse et dans les charbons par ICP-MS. La mesure a été effectuée après une minéralisation par voie humide, c'est-à-dire, par extraction des métaux à l'eau régale.

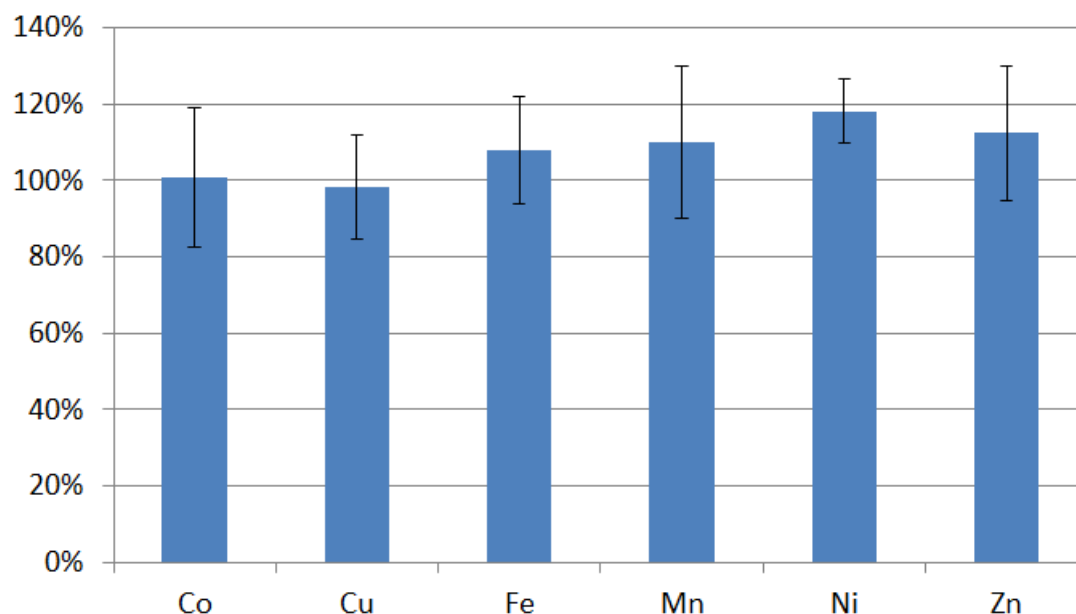


Figure 93 Taux de récupération des métaux piégés dans le charbon par pyrolyse de biomasse imprégnée. Les essais ont été effectués dans le réacteur de pyrolyse à lit fixe à 500°C à partir de 2x6g de biomasse imprégnée. Les teneurs en métaux dans la biomasse et dans le charbon ont été déterminés par ICP-MS après une minéralisation par voie humide.

Annexe H : Identification du LAC à partir de son spectre MS

Le LAC (1-hydroxy, (1R)-3,6-dioxabicyclo[3.2.1]octan-2-one) n'est pas référencé dans la base données NIST 2011. La présence de cette molécule a été confirmée en comparant le spectre MS au spectre MS publié par Fabbri *et al.* [175]

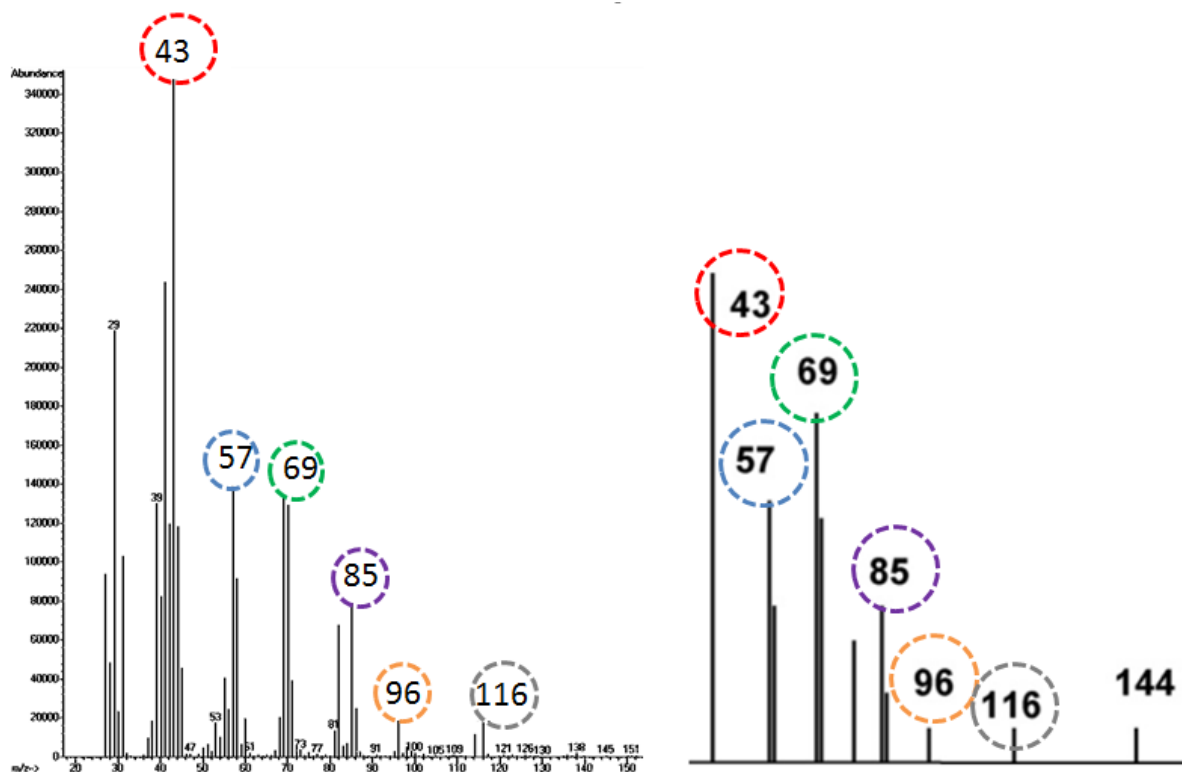


Figure 94 A gauche, spectre MS du LAC obtenu dans ces travaux. A droite, spectre MS du LAC publié par Fabbri *et al.* [175].

Annexe I : Détermination des taux de conversion de l'acide acétique et du guaiacol en présence de zéolites

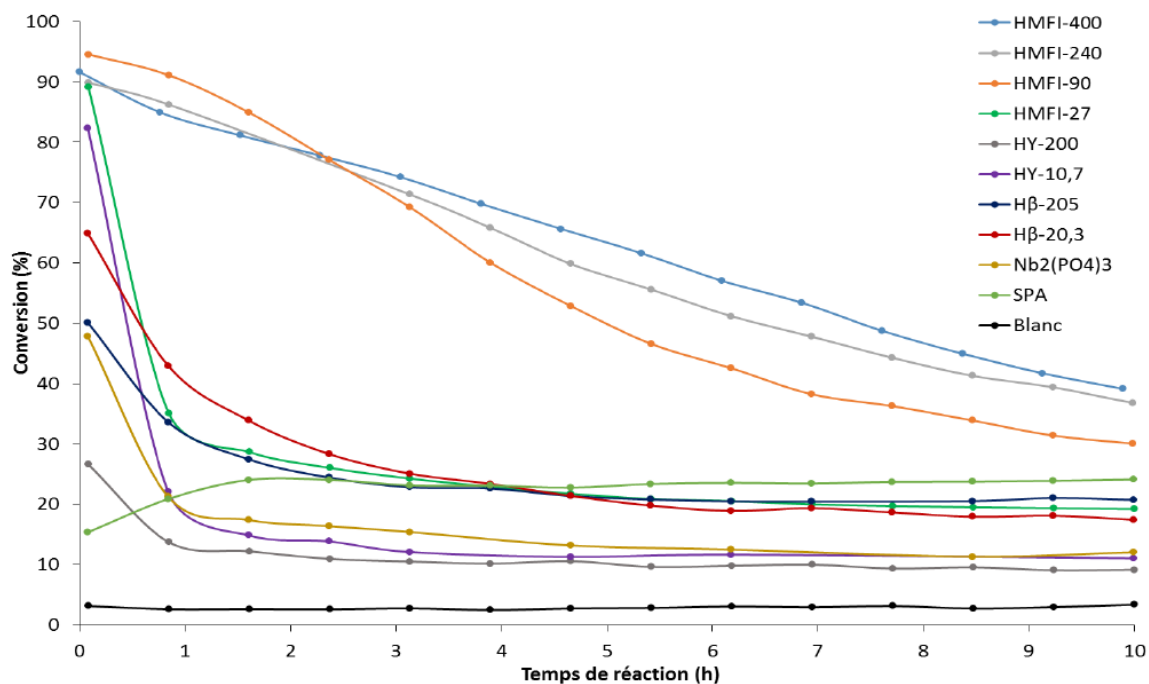


Figure 95 Conversion catalytique de l'acide acétique à 450°C (WHSV = 8,1h⁻¹) en présence de zéolithe HMFI (ZSM-5), de faujasite HY et de zéolithe beta Hβ. Les valeurs indiquées après le nom du catalyseur indiquent le ratio Si/Al. Ces expérimentations ont été effectuées par Alexandre Margeriat (IRCELyon)

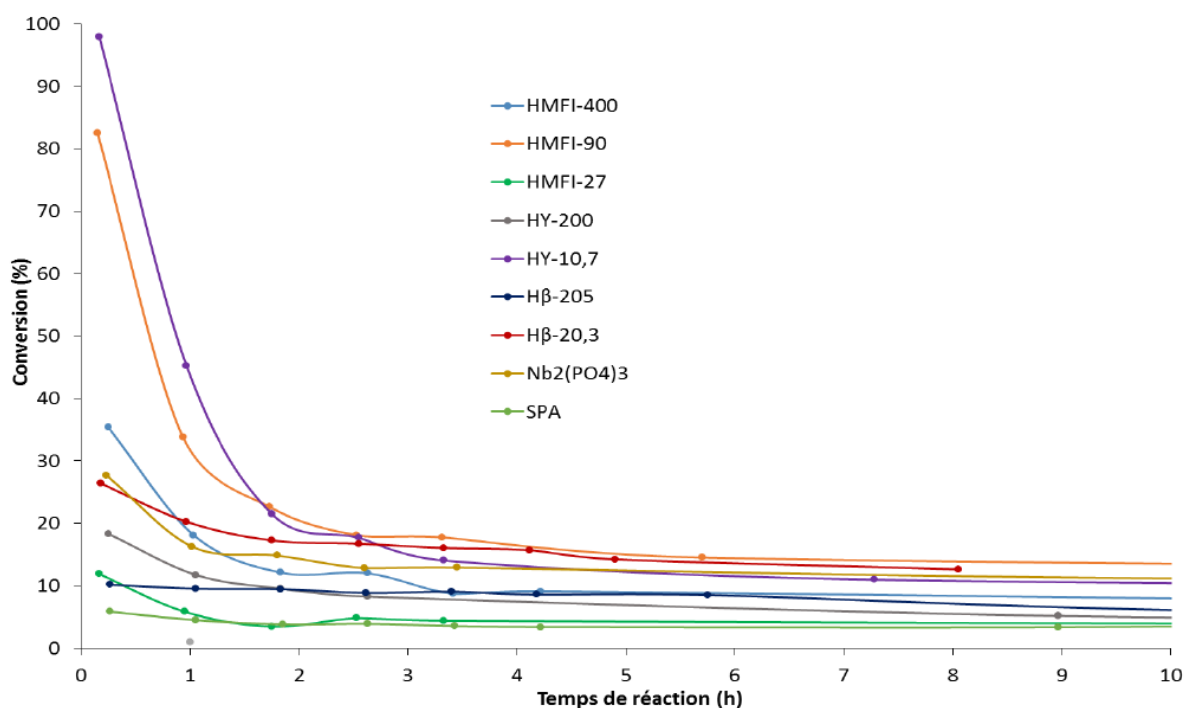


Figure 96 Conversion catalytique du guaiacol à 400°C (WHSV = 0,3h⁻¹) en présence de zéolithe HMFI (ZSM-5), de faujasite HY et de zéolithe beta Hβ. Les valeurs indiquées après le nom du catalyseur indiquent le ratio Si/Al. Ces expérimentations ont été effectuées par Alexandre Margeriat (IRCELyon)

Annexe J : Détermination du taux de conversion de l'acide acétique avec les catalyseurs Ce/C_{norit} et Mn/C_{norit} : influence de la température

Les essais de conversion de l'acide acétique en présence des catalyseurs Ce/C_{norit} et Mn/C_{norit} sont présentés sur les figures 97 et 98. Ces essais permettent à la fois d'illustrer l'influence de la température sur le taux de conversion de l'acide acétique ainsi que la stabilité de ces catalyseurs dans le temps.

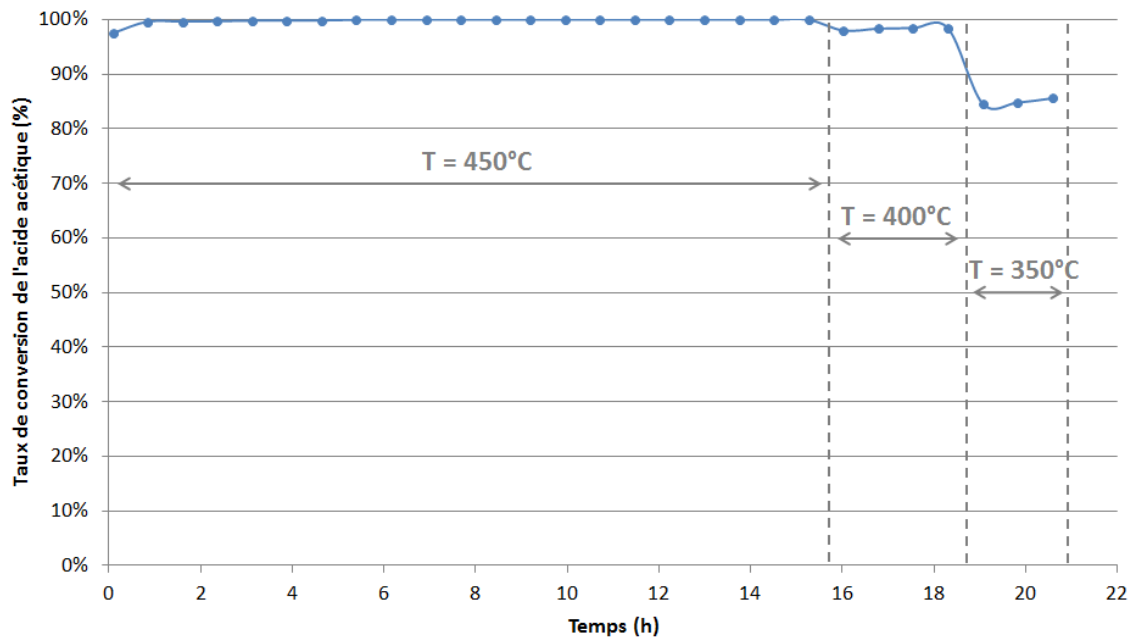


Figure 97 Evolution du taux de conversion de l'acide acétique (AA) à 450°C, 400°C et 350°C en présence du catalyseur Ce/C_{norit} (WHSV = 8,1h⁻¹)

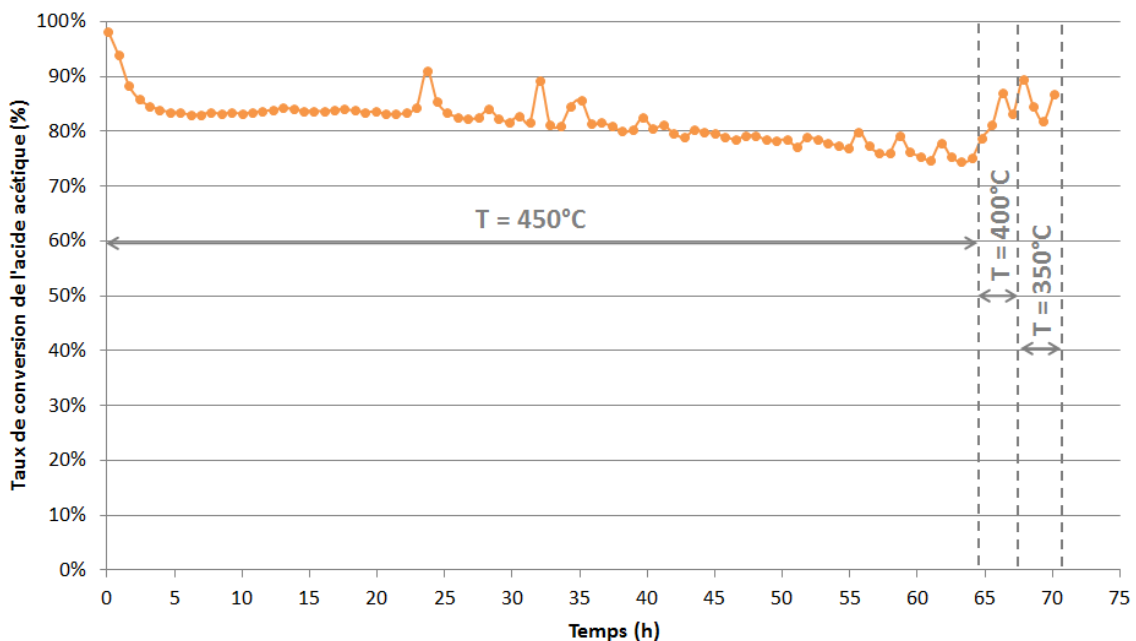


Figure 98 Evolution du taux de conversion de l'acide acétique (AA) à 450°C, 400°C et 350°C en présence du catalyseur Mn/C_{norit} (WHSV = 8,1h⁻¹)

Annexe K : Essai complémentaire de désorption des espèces piégées dans le catalyseur Ce/C_{norit} après un essai de craquage catalytique

Après l'essai catalytique Ce/C_{norit} avec un ratio de 13 : 1, le catalyseur a été récupéré afin de tenter de désorber les espèces piégées au cours de la catalyse ($T = 300^{\circ}\text{C}$ et $P = 1\text{Pa}$). La figure 99 montre que ce catalyseur contient une proportion importante d'espèces qui ont été piégées en phase gazeuse au cours du craquage catalytique.



Figure 99 Désorption des espèces piégées dans le catalyseur Ce/C_{norit} (ratio 13 : 1) après l'essai de craquage catalytique. La désorption a été effectuée à 300°C sous un vide secondaire d'environ 1 Pa.

Annexe L : Méthode de calcul du coût de l'HDO (K_{HDO})

Le coût de l'HDO (noté K_{HDO}) a été déterminé à partir de l'étude technico-économique du laboratoire NREL. [82]. Le schéma de l'hydrodésoxygénation est présenté sur la figure 100 [82]. Les huiles de pyrolyse sont, dans un premier temps, injectées dans un réacteur de stabilisation avant d'être désoxygénées en passant par deux réacteurs d'hydrodésoxygénation. Ces trois étapes ont lieu en présence de catalyseurs et sous forte pression de dihydrogène. L'étude du laboratoire NREL suppose que le réacteur de stabilisation et le 1^{er} étage d'hydrodésoxygénation contiennent un catalyseur à base de ruthénium supporté sur un charbon actif. D'autre part, dans le 2^{ème} réacteur, l'hydrodésoxygénation est catalysée par un catalyseur à base de molybdène supporté sur un charbon actif. D'après cette étude, le coût des catalyseurs Ru/C et Mo/C est respectivement de 118,1€/kg et de 30,5€/kg.

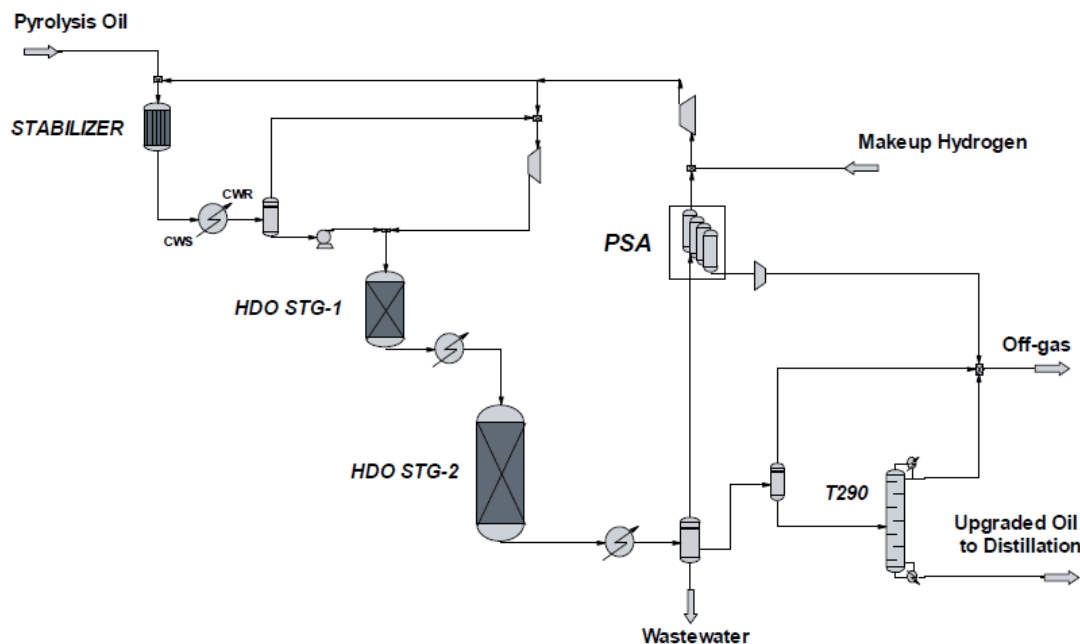


Figure 100 Schéma détaillé de l'hydrodésoxygénation. L'entrée « Pyrolysis oil » correspond au débit 1 sur la filière de référence et au débit 1' sur la filière intégrant le craquage catalytique. La sortie « Upgraded oil to distillation » correspond au bio-huiles hydrotraitées de formule brute CH_2 (débit 2). L'hydrodésoxygénation comprend une étape de stabilisation ainsi que deux étages de conversion. Ces trois réacteurs sont alimentés en dihydrogène et en catalyseurs (stabilizer : Ru/C, HDO 1st stage : Ru/C, HDO 2nd stage : Mo/C)

Pour effectuer le calcul du coût de l'HDO (K_{HDO}), nous avons repris toutes les hypothèses de l'étude de Jones *et al.* à l'exception de la durée de vie des catalyseurs d'HDO. En effet, dans cette étude, les auteurs font l'hypothèse que ces catalyseurs ont une durée de vie de 1 an alors qu'à notre connaissance, les catalyseurs d'HDO les plus stables ont une durée de vie de 100h [76]. Nous avons donc effectué le calcul en faisant l'hypothèse que la durée de vie de ces catalyseurs est de 1000h. Les résultats du calcul sont consignés dans le tableau 27. La masse de catalyseur mise en œuvre est calculée à partir des différents LHSV supposés dans cette étude en supposant que la densité de ces catalyseurs supportés sur charbons actifs est égale à celle des charbons actifs Norit. La quantité des différents catalyseurs est rapportée à la quantité de H_2 consommée cette valeur étant elle-même proportionnelle à la quantité de bio-huiles traitées. Le coût de production du dihydrogène provient d'une étude du département américain de l'énergie [216]. Au final, le coût des catalyseurs représente 55% du coût de l'HDO alors que le coût de H_2 représente 45%.

	Valeur	Unité	Source
Alimentation "stabilizer" (base humide)	8800	bbl/jour	Hypothèse [82]
	58	m ³ /h	Calculé
Masse volumique bio-huile	1200	kg/m ³	Hypothèse [82]
Alimentation stabilizer (base humide)	1679	T/jour	Calculé
LHSV catalyseur "stabilizer" (Ru/C)	0,5	h ⁻¹	Hypothèse [82]
LHSV catalyseur "1 st stage" (Ru/C)	0,5	h ⁻¹	Hypothèse [82]
LHSV catalyseur "2 nd stage" (Mo/C)	0,22	h ⁻¹	Hypothèse [82]
Volume catalyseur "stabilizer" (Ru/C)	116,6	m ³	Calculé
Volume catalyseur "1 st stage" (Ru/C)	116,6	m ³	Calculé
Volume catalyseur "2 nd stage" (Mo/C)	265	m ³	Calculé
Densité catalyseur charbon extrudé	0,36	T/m ³	Valeur Norit RX1.5 EXTRA
Masse catalyseur "stabilizer" (Ru/C)	42	T	Calculé
Masse catalyseur "1 st stage" (Ru/C)	42	T	Calculé
Masse catalyseur "2 nd stage" (Mo/C)	95	T	Calculé
Durée de vie catalyseur HDO, d_{cata HDO}	1000	h	Supposé
Ratio H ₂ /bio-huile (base humide)	6,10%	%	Calculé (filière de réf.)
Consommation H ₂	102	T/jour	Calculé
Consommation bio-huile/durée vie catalyseur	57437	T	Calculé
Consommation H ₂ /durée vie catalyseur	4268	T	Calculé
Ratio catalyseur stabilizer/quantité H ₂	0,00984	T/T	Calculé
Ratio catalyseur "1 st stage"/quantité H ₂	0,00984	T/T	Calculé
Ratio catalyseur "2 nd stage"/quantité H ₂	0,02235	T/T	Calculé
Coût H ₂	2455	€/T	[216]
Coût HDO, K_{HDO}	5460	€/T_{H2}	

Tableau 27 Calcul du coût de l'HDO à partir des données de l'étude technico-économique du laboratoire NREL [82] basé sur une filière d'une capacité de 8800 barils de bio-huiles/jour.

Liste des figures

Figure 1 Représentation schématique des constituants de la biomasse lignocellulosique (adaptée de [24]).	20
Figure 2 Structure chimique de la biomasse lignocellulosique (adaptée de [30])	21
Figure 3 A gauche : structure chimique de la cellulose à partir d'unités de cellobiose (d'après [31]). A droite : représentation schématique de la cellulose cristalline stabilisée à partir de liaisons hydrogènes entre les groupements hydroxyles (d'après [32])	22
Figure 4 Unités pentoses, hexoses, acides uroniques et désoxy-hexoses qui constituent l'hémicellulose (d'après [24]).	23
Figure 5 Structure chimique de l'hémicellulose des feuillus constituée d'une chaîne principale de β -D-xylose et ramifiée par des groupements acétyles (entourés en rouge) et acide- α -D-4-O-méthylglucuronique (d'après [24]).	23
Figure 6 Les trois monomères de la lignine. De gauche à droite : l'alcool coumarylique (type H), l'alcool coniférylique (type G) et l'alcool synapylique (type S).	24
Figure 7 Représentation schématique de la lignine d'un feuillu constitué des unités G et S (d'après [36]).	24
Figure 8 Combustion d'une particule de bois (adapté de [40]). Après une étape de séchage, la biomasse se dégrade par pyrolyse. Les vapeurs brûlent par combustion homogène alors que le charbon brûle par combustion hétérogène.	26
Figure 9 Schéma d'un procédé de pyrolyse flash (d'après [51])	28
Figure 10 Représentation schématique d'un réacteur de pyrolyse à lit fluidisé (à gauche) et à lit circulant (à droite) (d'après [43]).	29
Figure 11 Rendements en charbon, en gaz, en eau et en huile de pyrolyse anhydre (fraction organique) en fonction de la température du réacteur de pyrolyse. Les essais de pyrolyse ont été effectués avec du peuplier (d'après [43]).	31
Figure 12 Liste des principales molécules présentes dans les bio-huiles [60, 63]. LAC : 1-Hydroxy, (1R)-3,6- dioxabicyclo[3.2.1]octan-2-one ; DGP : 1,4:3,6-Dianhydro- α -D-glucopyranose	33
Figure 13 A gauche : structure suspectée de la lignine pyrolytique (d'après [65]). A droite : structure du cellotriosan, un anhydro-oligosaccharide constitué de trois molécules de lévoglucosan (d'après [66])	34
Figure 14 Les différentes voies de valorisation des bio-huiles (d'après [52])	34
Figure 15 Répartition des fractions organiques de bio-huiles non traitées ou obtenues par craquage catalytique ou par HDO (hydrodésoxygénation) sur un diagramme de Van Krevelen (d'après les données expérimentales de [47, 76, 91, 93]). « η » représente les rendements « fraction organique liquide désoxygénée/biomasse » ou « fraction organique liquide /biomasse ». Toutes les bio-huiles ont été obtenues dans un réacteur à lit fluidisé. Le calcul de courbes de niveau de densité énergétique est détaillé dans l'annexe B	38
Figure 16 Influence du ratio catalyseur/biomasse sur les rendements en huile de pyrolyse, en gaz et en coke. Essais réalisés dans un réacteur de pyrolyse à lit fluidisé à 400°C. Le réacteur de pyrolyse contient de la zéolithe H-beta et est maintenu à 440°C (D'après [102])	40
Figure 17 Réacteur de pyrolyse couplé à un réacteur de combustion afin de régénérer le catalyseur en continu (d'après [52])	41
Figure 18 A gauche : structure en feuillets responsable de la microporosité des charbons actifs. A droite : représentation schématique des macropores, des mésopores et des micropores d'un charbon actif (d'après [116]).	41
Figure 19 Formation d'aérosols (en pointillés rouges) à partir de cellulose cristalline déposée sur une plaque à 700°C filmée avec une caméra ultrarapide. A partir de 107ms, la cellulose est à l'état de liquide bouillonnant. Les aérosols sont générés par l'explosion des bulles de gaz qui se forment au sein de la phase liquide. Ils sont composés en grande partie d'anhydro-oligosaccharides (d'après [66])	43
Figure 20 Mécanismes primaires de fragmentation et dépolymérisation de la cellulose (adapté de [66, 121, 126, 127]).	44

Figure 21 Repolymérisation du 4-vinylguaïacol par formation d'une liaison C-C entre les deux chaînes alkyles insaturées, très réactives (d'après [131]).	45
Figure 22 Formation de 1-acétyloxy-2-propanone par estérification à partir d'acide acétique et de 1-hydroxy-2-propanone.	45
Figure 23 Conversion de l'acide acétique en acétone par condensation cétonique.	45
Figure 24 Formation de phénol et de catéchol par craquage thermique du guaïacol (d'après [137]).	46
Figure 25 Craquage du 5-hydroxyméthylfurfural (5-HMF) pour former du 5-méthylfurfural (5-MF), du furfural et de l'alcool furfurylique (d'après [26]).	47
Figure 26 Mécanisme de dépolymérisation catalytique de la cellulose imprégnée avec un sel de nickel. Le cation Ni^{2+} favorise la rupture des liaisons glycosidiques (d'après [26]).	49
Figure 27 Dispositif expérimental d'imprégnation sous vide en excès de solution	57
Figure 28 Dispositif expérimental d'imprégnation mis en œuvre pour imprégner le charbon actif sous vide et à température imposée (à gauche). A droite, charbons actifs imprégnés.	58
Figure 29 Schéma du réacteur tubulaire à lit fixe.	59
Figure 30 Profils de température mesurés à partir du thermocouple placé dans la biomasse. La température du réacteur est fixée à 500°C, le débit de N_2 est de 41,7NL/h et le temps de séjour de la biomasse est de 12 minutes.	60
Figure 31 Schéma du réacteur de pyrolyse à lit fluidisé	63
Figure 32 Montage expérimental du réacteur de pyrolyse à lit fluidisé	63
Figure 33 Couplage du réacteur de pyrolyse à lit fluidisé avec le réacteur catalytique (lit fixe)	65
Figure 34 Schéma de l'analyseur thermogravimétrique	66
Figure 35 Schéma des dispositifs expérimentaux permettant de convertir l'acide acétique et le guaïacol sur un lit fixe catalytique. Le principe de fonctionnement des deux dispositifs est similaire.	67
Figure 36 Réacteur catalytique en U utilisé pour convertir les vapeurs d'acide acétique. Les deux flèches représentent les débits entrant et sortant.	68
Figure 37 Comparaison des teneurs molaires de biomasse imprégnée déterminées par ICP-MS (voie humide) et à partir des taux de cendres. Les trois échantillons de biomasse contiennent du manganèse (MnA) ou du cérium (CeA et CeB).	71
Figure 38 Microscope électronique à transmission JEOL 2012 couplé à un détecteur EDX (IRCELyon)	72
Figure 39 Chromatographe en phase gazeuse couplé à un détecteur de masse (GC-MS)	74
Figure 40 Exemple de chromatogramme d'une huile de pyrolyse obtenue à partir de biomasse imprégnée avec du nitrate de zinc sur le réacteur tubulaire à lit fixe. Le pic de solvant (acétone) a été coupé ($t < 7$ min).	74
Figure 41 Chromatogramme 2D obtenu en GCxGC-MS en injectant de l'huile de pyrolyse issue du réacteur à lit fluidisé. Le méthoxyeugénol et le lévoglucosan sont séparés par la deuxième colonne polaire. Sur un chromatogramme 1D, le méthoxyeugénol et le lévoglucosan sont coélutés.	76
Figure 42 Titrateur Karl Fischer permettant de doser la teneur en eau des bio-huiles	77
Figure 43 Chromatogrammes GPC de quatre bio-huiles stockées à 5°C et produites à 1 mois d'intervalle. Le stockage n'a pas d'influence sur la distribution des masses molaires. Les intensités sont normalisées à 100%.	79
Figure 44 Montage expérimental d'analyse des gaz de pyrolyse à partir d'une μ GC	80
Figure 45 Analyseur de gaz Testo 350	80
Figure 46 Teneurs massiques en cations et en nitrates des biomasses imprégnées à 0,5mmol/g. La teneur stœchiométrique en nitrate a été calculée à partir de la teneur en cations. Les teneurs en cations ont été mesurées par ICP-MS et sont moyennées sur deux imprégnations. Les barres d'erreurs indiquent les écarts obtenus. La teneur en nitrates de la solution lavée est négligeable (non représentée)	87
Figure 47 Teneurs massiques en alcalins et en alcalino-terreux dans la biomasse brute, lavée et imprégnée avec du nitrate de nickel à 0,5mmol/g. Les limites de détection du Na^+ et du Mg^{2+} sont respectivement de 0,005% et de 0,0018%.	88

Figure 48 Courbes dTG des biomasses brute et lavée et des biomasses imprégnées à 0,5mmol/g de Mn, Ni, Cu, Zn et Ce. ATG effectuées sous N ₂ à 10°C/min. Encart en haut à droite : zoom sur la dégradation de la biomasse entre 150°C et 300°C.....	91
Figure 49 Rendements globaux des solides, liquides et gaz produits par pyrolyse de biomasse imprégnée à 500°C. Les « autres gaz » incluent le H ₂ , le CH ₄ , le C ₂ H ₄ et le C ₂ H ₆ . Les valeurs sont moyennées sur 2 essais. Les barres d'erreurs symbolisent les valeurs minimales et maximales.....	94
Figure 50 Rendements massiques en charbon, CO et H ₂ obtenu par pyrolyse de biomasse imprégnée avec des sels de nitrates de Mn, de Fe, de Co, de Ni, de Cu, de Zn et de Ce à 500°C et comparaison à la structure électronique de ces éléments. Les valeurs sont moyennées sur au moins 2 essais. Les barres d'erreurs symbolisent les valeurs minimales et maximales.....	96
Figure 51 Analyse DRX des charbons de pyrolyse produits à partir de biomasse imprégnée avec des sels de nitrates métalliques. Le signal du charbon contenant du manganèse a été amplifié pour faire apparaître la raie de diffraction principale à 2θ = 36,09°.	97
Figure 52 Spectre XPS du charbon issu de biomasse imprégnée avec Zn(NO ₃) ₂	98
Figure 53 Clichés TEM des charbons obtenus par pyrolyse de biomasse a : lavée et de biomasses imprégnées par b : Co(NO ₃) ₂ , c : Ni(NO ₃) ₂ , d : Zn(NO ₃) ₂ , e : Ce(NO ₃) ₃ , f : Mn(NO ₃) ₂ , g : Fe(NO ₃) ₃ et h : Cu(NO ₃) ₂ . Les clichés a, b, c, d et h ont été obtenus sur le microscope JEOL 1200 EXII (résolution = 0,4nm). Les clichés e, f et g ont été obtenus sur le microscope JEOL 2010 (résolution = 0,19nm).....	100
Figure 54 Répartition des principales espèces des bio-huiles sur un diagramme de Van Krevelen. Les courbes de niveau de densité énergétique ont été calculées à partir de la corrélation de Channiwala [92]. 1 : Acide acétique, Glycoaldéhyde, Formaldéhyde, 2 : Lévo-glucosan, 3 : Acide propionique, 4 : LAC, DGP, 5 : Acétaldéhyde, 6 : 5-hydroxyméthylfurfural, 7 : Furfural, 8 : Syringol, 9 : 3-méthyl-1,2-cyclopentandione, 10 : Guaiacol, 11 : 4-allylguaiacol (eugénol), 4-propenylguaiacol (isoeugénol), 12 : 3-méthyl-2-cyclopenten-1-one, 13 : Phénol, 14 : Crésols, 15 : Diméthylphénols.....	105
Figure 55 Rendements en produits de pyrolyse flash en lit fluidisé - hauteur de lit standard - à partir de biomasse brute et de biomasses imprégnées avec Mn(NO ₃) ₂ , Mn(CH ₃ COO) ₂ et Ce(NO ₃) ₃ à 0,5mmol/g à 500°C. Les barres d'erreurs ont été mesurées pour la biomasse brute à partir de 3 essais.....	110
Figure 56 Rendements obtenus par pyrolyse flash de biomasse brute ou imprégnée avec du nitrate de manganèse à 0,5mmol/g et à 1,5mmol/g à 500°C. Les essais ont été effectués dans un réacteur à lit fluidisé - hauteur de lit standard -. Les barres d'erreurs ont été mesurées pour la biomasse brute à partir de 3 essais.....	114
Figure 57 Influence du temps de séjour du charbon dans le réacteur. Hauteur lit de sable au repos, a : 10cm et b : 5cm.....	116
Figure 58 Rendements de pyrolyse flash en lit fluidisé obtenus à partir de biomasse brute et de biomasse imprégnée avec du nitrate de manganèse à 1,5mmol/g à 500°C. Les barres d'erreurs ont été mesurées pour la biomasse brute avec une hauteur de lit standard à partir de 3 essais. Les erreurs absolues sont de +/- 1,3% pour le charbon, +/- 2% pour l'eau, +/- 0,6% pour la fraction organique des bio-huiles, +/- 0,6% pour le CO ₂ , +/- 0,7% pour le CO et de +/- 0,1% en sommant les écarts de H ₂ , CH ₄ , C ₂ H ₄ et C ₂ H ₆	117
Figure 59 Distribution sur un diagramme de Van Krevelen des fractions organiques des bio-huiles obtenues par pyrolyse flash de biomasses imprégnées en lit fluidisé. La teneur en sel est, sauf indication contraire, fixée à 0,5mmol/g. De même, la hauteur du lit au repos par défaut est de 10cm. Elle est de 5cm dans le cas « ½ lit ». Le calcul des courbes de niveaux de densité énergétiques est détaillé en annexe B.....	119
Figure 60 Photographies HRTEM des catalyseurs a : Ce/C _{pyro} , b : Ce/C _{norit} , c : Mn/C _{pyro} , d : Mn/C _{norit} , e : Fe/C _{pyro} et f : Fe/C _{norit} révélant la présence de sites catalytiques nanométriques cristallins.....	125
Figure 61 Diffractogrammes de rayons X des catalyseurs supportés sur charbon. En rouge : Fe, en orange : Mn, en bleu : Ce. Trait foncé : supporté sur charbon actif Norit, trait clair : supporté sur charbon de pyrolyse.....	126
Figure 62 Représentation de la maille élémentaire cubique à faces centrées d'une nanoparticule de CeO ₂ à la surface du catalyseur Ce/C _{pyro} . Les atomes de cérium sont placés aux coins du cube et au centre de chaque face (trait en pointillés gris).....	127

Figure 63 Isothermes d'adsorption/désorption de N_2 pour les catalyseurs C_{pyro} , Ce/C_{pyro} , C_{norit} et Ce/C_{norit} . Les hystérésis observables entre 0,4 et 1 révèlent la présence de quelques mésopores.....	128
Figure 64 Evolution du taux de conversion de l'acide acétique (AA) à 450°C en présence des catalyseurs C_{pyro} , Ce/C_{pyro} , Fe/C_{pyro} , Mn/C_{pyro} , C_{norit} , Ce/C_{norit} , Fe/C_{norit} et Mn/C_{norit} (WHSV = 8,1h ⁻¹)	131
Figure 65 Influence de la température sur le taux de conversion de l'acide acétique, réaction catalysée par Ce/C_{norit} et Mn/C_{norit} . WHSV = 8,1h ⁻¹	133
Figure 66 Chromatogramme GCxGC-MS des condensats obtenus par conversion de l'acide acétique sur le catalyseur Ce/C_{norit}	134
Figure 67 Evolution du taux de conversion du guaiacol à 400°C en présence des catalyseurs C_{pyro} , Ce/C_{pyro} , Fe/C_{pyro} , Mn/C_{pyro} , C_{norit} , Ce/C_{norit} , Fe/C_{norit} et Mn/C_{norit} (WHSV = 0,3h ⁻¹). Les points entourés correspondent aux injections GC utilisées pour calculer les sélectivités de la figure 68	136
Figure 68 Sélectivités en produits de conversion du guaiacol en fonction du taux de conversion en présence des catalyseurs Ce/C_{norit} , Fe/C_{norit} et Mn/C_{norit} . Les sélectivités ont été déterminées pour des taux de conversion proches de 90%, 75% et 60%, c'est-à-dire pour les points entourés présentés sur la figure 67. « Inconnus GC » désigne les produits qui ont été détectés en GC mais qui n'ont pas été identifiés.	138
Figure 69 Energie des liaisons C-O du guaiacol (d'après [209])	139
Figure 70 chromatogrammes GCxGC-MS des condensats issus de la conversion du guaiacol en présence de Ce/C_{norit} et Fe/C_{norit}	139
Figure 71 Espèces contenant deux cycles aromatiques formées au cours du craquage catalytique du guaiacol	139
Figure 72 rendements en produits de pyrolyse en fonction du ratio biomasse : catalyseur. Les barres d'erreur ont été déterminées pour les rendements effectués avec de la biomasse brute sans catalyseur à partir de 3 essais. Ces barres d'erreurs représentent les valeurs minimales et maximales obtenues	142
Figure 73 Lit fixe catalytique de Ce/C_{norit} avant (à gauche) et après essai de pyrolyse catalytique avec un ratio de 13 : 1 (à droite).	143
Figure 74 Ratios O/C et H/C de la fraction organique des bio-huiles obtenues par craquage catalytique en présence du catalyseur Ce/C_{norit} et en fonction du ratio biomasse : catalyseur. Les courbes de niveaux de densité énergétique sont calculées à partir de la corrélation de Channiwala [92]	145
Figure 75 Rendements massiques en acide formique, acétique et propionique en présence de Ce/C_{norit} . Les valeurs rapportées sur le graphique sont les taux de conversion.....	147
Figure 76 Proportions de bio-huiles condensées en amont de l'échangeur (fraction lourde), piégées par l'échangeur et l'électrofiltre ou adsorbées sur le silicagel (fraction volatile). Seules les bio-huiles piégées par l'échangeur et l'électrofiltre sont récupérables et analysables	148
Figure 77 Influence du catalyseur Ce/C_{norit} sur les rendements en diméthylphénols (3,4-diméthylphénol et 2,4-diméthylphénol), en phénol, en hydroquinone et en crésols (o-crésol, p-crésol et m-crésol)	149
Figure 78 Chromatographie sur gel perméable des bio-huiles obtenues par craquage catalytique sur Ce/C_{norit} . Comparaison avec une bio-huile obtenue sans catalyseur. Les courbes sont normalisées à 100%. La masse molaire s'exprime en « g/mol équivalent polystyrène ». Ce dispositif est calibré à partir de 162g/mol ..	151
Figure 79 Filière de référence de production de biocarburants par hydrodésoxygénation d'huiles de pyrolyse. L'unité d'HDO peut être alimentée par une ou plusieurs unités de pyrolyse flash néanmoins, seule une unité de pyrolyse flash est représentée sur ce schéma. Les données de la pyrolyse flash proviennent de l'étude technico-économique PRECOND (ANR-05-BIOE-008) alors que celles de l'hydrodésoxygénation et du raffinage sont issues d'une étude du laboratoire NREL [82].....	158
Figure 80 Schéma bloc de la filière de production de biocarburants intégrant le craquage catalytique. Cette filière est constituée d'une étape de pyrolyse flash, de craquage catalytique, d'hydrodésoxygénation (HDO) et de raffinage	160
Figure 81 Définition du cadre de l'étude dans le cas de la filière intégrant le craquage catalytique	161
Figure 82 Consommations de bio-huiles et de H ₂ pour produire 1T/h d'huile de pyrolyse hydrotraitée (CH ₂) en fonction de l'intensité du craquage catalytique.....	164

Figure 83 Détermination graphique de l'intensité du craquage catalytique représentée sur un diagramme de Van Krevelen à partir des ratios O/C et H/C (exprimés sur base sèche) des bio-huiles craquées de l'essai « Ce/C _{norit} 5 : 1 » et des travaux de « Imran <i>et al.</i> 2014 »	173
Figure 84 Détermination du produit « WHSV.d » à partir de l'intensité du craquage et du coût du catalyseur de craquage catalytique	174
Figure 85 Détermination du produit « WHSV.d » pour des cas extrapolés (cas 1, 2, 3 et 4) et pour le cas Ce/C _{norit} (ratio 5 : 1)	175
Figure 86 Schémas d'un réacteur à cône rotatif (à gauche) et d'un réacteur de pyrolyse ablative (à droite). D'après Bridgwater [43]	195
Figure 87 Structure cristallographique de différentes zéolithes. De gauche à droite : FAU (faujasite), MOR (mordenite) et MFI (source : http://www.iza-structure.org/databases/)	198
Figure 88 Sites catalytiques acides de Bronsted sur une structure de type aluminosilicates (ratio SiO ₂ /Al ₂ O ₃ = 2)	198
Figure 89 Représentation schématique du réacteur de pyrolyse à lit fluidisé	199
Figure 90 Représentation schématique des différentes configurations mises en œuvre pour condenser les vapeurs de pyrolyse. La configuration n°1 fait appel à un filtre électrostatique thermostaté. Dans les configurations n°2a et 2b, l'échangeur est suivi d'un filtre électrostatique possédant respectivement une anode interne et une anode externe	200
Figure 91 Photographies des trois configurations mises en œuvre pour condenser les vapeurs de pyrolyse en sortie du réacteur de pyrolyse à lit fluidisé	201
Figure 92 Rendements en bio-huiles, en charbon et en gaz obtenus à partir de ces trois configurations. Biomasse : <i>eucalyptus camaldulensis</i> non séché	202
Figure 93 Taux de récupération des métaux piégés dans le charbon par pyrolyse de biomasse imprégnée. Les essais ont été effectués dans le réacteur de pyrolyse à lit fixe à 500°C à partir de 2x6g de biomasse imprégnée. Les teneurs en métaux dans la biomasse et dans le charbon ont été déterminés par ICP-MS après une minéralisation par voie humide	204
Figure 94 A gauche, spectre MS du LAC obtenu dans ces travaux. A droite, spectre MS du LAC publié par Fabbri <i>et al.</i> [175].	205
Figure 95 Conversion catalytique de l'acide acétique à 450°C (WHSV = 8,1h ⁻¹) en présence de zéolithe HMFI (ZSM-5), de faujasite HY et de zéolithe beta H β . Les valeurs indiquées après le nom du catalyseur indiquent le ratio Si/Al. Ces expérimentations ont été effectuées par Alexandre Margeriat (IRCELYon) ..	206
Figure 96 Conversion catalytique du guaiacol à 400°C (WHSV = 0,3h ⁻¹) en présence de zéolithe HMFI (ZSM-5), de faujasite HY et de zéolithe beta H β . Les valeurs indiquées après le nom du catalyseur indiquent le ratio Si/Al. Ces expérimentations ont été effectuées par Alexandre Margeriat (IRCELYon)	206
Figure 97 Evolution du taux de conversion de l'acide acétique (AA) à 450°C, 400°C et 350°C en présence du catalyseur Ce/C _{norit} (WHSV = 8,1h ⁻¹)	207
Figure 98 Evolution du taux de conversion de l'acide acétique (AA) à 450°C, 400°C et 350°C en présence du catalyseur Mn/C _{norit} (WHSV = 8,1h ⁻¹)	207
Figure 99 Désorption des espèces piégées dans le catalyseur Ce/C _{norit} (ratio 13 : 1) après l'essai de craquage catalytique. La désorption a été effectuée à 300°C sous un vide secondaire d'environ 1 Pa.	208
Figure 100 Schéma détaillé de l'hydrodésoxygénation. L'entrée « Pyrolysis oil » correspond au débit 1 sur la filière de référence et au débit 1' sur la filière intégrant le craquage catalytique. La sortie « Upgraded oil to distillation » correspond au bio-huiles hydrotraitées de formule brute CH ₂ (débit 2). L'hydrodésoxygénation comprend une étape de stabilisation ainsi que deux étages de conversion. Ces trois réacteurs sont alimentés en dihydrogène et en catalyseurs (stabilizer : Ru/C, HDO 1 st stage : Ru/C, HDO 2 nd stage : Mo/C)	209

Liste des tableaux

Tableau 1 Analyses élémentaires et teneurs massiques en cellulose, en hémicellulose, en lignine, en extractibles et en cendres dans l'eucalyptus, le hêtre, le pin, la bagasse de canne à sucre et la paille de blé (d'après [26-29]).....	21
Tableau 2 Teneurs en inorganiques (en ppm) de la paille de blé, de la bagasse de canne à sucre, du hêtre, du pin et du peuplier (d'après [24, 38, 39]).....	25
Tableau 3 Propriétés physico-chimiques du pétrole brut et des bio-huiles obtenues par pyrolyse flash à partir de biomasse lignocellulosique (adapté de [31, 52, 57]).....	31
Tableau 4 Dureté des acides de Lewis imprégnés dans la biomasse	56
Tableau 5 Paramètres opératoires mis en œuvre sur les dispositifs expérimentaux de conversion de l'acide acétique et du guaiacol	68
Tableau 6 Liste des trois microscopes électroniques utilisés pour étudier la structure microscopique des échantillons. STEM : Microscope électronique à balayage par transmission, TEM : Microscopie électronique en transmission et HRTEM : Microscopie électronique en transmission à haute résolution .	71
Tableau 7 Liste des principales molécules quantifiées en GC-MS. Le numéro de pic correspond au chromatogramme présenté sur la figure 40.	75
Tableau 8 Analyse élémentaire et teneurs molaires en cations imprégnés dans la biomasse. Les teneurs en cations ont été mesurées par ICP-MS et sont moyennées sur deux échantillons ayant subi le même protocole d'imprégnation	86
Tableau 9 Température de décomposition des nitrates et état d'oxydation final des métaux déterminé sous atmosphère neutre	89
Tableau 10 Température de fusion des métaux et des oxydes présents dans les charbons [202]. La température de Hüttig est une valeur caractéristique à partir de laquelle la migration des métaux et des oxydes devient significative. Celle-ci a été calculée en divisant la température de fusion par 3.....	100
Tableau 11 Composition des bio-huiles obtenues par pyrolyse en lit fixe de biomasse brute, lavée ou imprégnée (en mg/g). Les valeurs sont moyennées sur au moins 2 séries. Les écarts obtenus entre chaque valeurs sont indiqués par +/- . Les écarts des sous-totaux et du total des espèces quantifiées sont donnés à titre indicatif.....	102
Tableau 12 Résultats des imprégnations complémentaires avec les sels de nitrates de manganèse et de cérium et le sel d'acétate de manganèse. Les imprégnations ont été effectuées sous vide. Les teneurs molaires et massiques sont exprimées respectivement en mmol/g et en g/g de biomasse.	108
Tableau 13 Composition des bio-huiles obtenues par pyrolyse en lit fixe de biomasse brute ou imprégnée (en mg/g). Les barres d'erreurs ont été déterminées à partir des compositions de 3 bio-huiles obtenues à partir de biomasse brute. Celles-ci représentent les valeurs minimales et maximales. Dans le cas des essais à partir de biomasse brute, les écarts des sous-totaux et du total des espèces quantifiées sont donnés à titre indicatif.	112
Tableau 14 Teneurs en nitrates dans la biomasse et rendements en NO pour effectuer un bilan azote à partir de la proportion d'azote contenue dans le NO (%N _{NO}) par rapport à l'azote apporté par l'insertion de nitrates (%N _{NO3-})	115
Tableau 15 Principales caractéristiques des catalyseurs supportés sur charbon actif Norit et sur charbon de pyrolyse. Dans le cas des catalyseurs Mn/C _{pyro} , Fe/C _{pyro} , Mn/C _{Norit} et Fe/C _{Norit} les valeurs de surface spécifique sont estimées en extrapolant les valeurs obtenues à partir des catalyseurs Ce/C _{Norit} et Ce/C _{pyro}	129
Tableau 16 Caractérisation des conditions de craquage catalytique avec le catalyseur Ce/C _{Norit} . Celles-ci peuvent être exprimées à partir de la masse de catalyseur Ce/C _{Norit} à partir du ratio biomasse : catalyseur ou encore à partir du WHSV.....	141
Tableau 17 Analyse élémentaire - C, H, O, N - des bio-huiles exprimés sur base anhydre. L'oxygène est calculé par différence. Les ratios O/C et H/C sont exprimés à partir des teneurs en C, H et O molaires. Le PCI est calculé à partir de la corrélation de Channiwala représentée graphiquement sur la figure 74. Ces valeurs	

sont comparées aux PCI mesurés dans une bombe calorimétrique. Dans les deux cas, les PCI sont exprimés sur base anhydre	144
Tableau 18 Rendements massiques (en g/g _{biomasse}) en anhydrosaccharides, en aldéhydes, en cétones, en acides carboxyliques, en furanes, en phénols, en guaiacols et en syringols obtenus par craquage catalytiques des vapeurs de pyrolyse sur Ce/C _{noir} . Le taux de quantification de la fraction organique est le ratio « total espèces quantifiées » divisé par le « rendement de la fraction organique » présentés sur la figure 72 ...	146
Tableau 19 Espèces identifiées mais non quantifiées, présentes dans les bio-huiles	150
Tableau 20 Proportions d'espèces formées ayant des masses molaires sur les intervalles [162 - 250],]250 - 500],]500 - 750],]750 - 1000] et >1000. Le calcul des proportions est détaillé au chapitre 2. Le dispositif de GPC est calibré à partir de 162g/mol	152
Tableau 21 Rendements de l'HDO et consommations de bio-huile et de H ₂ pour produire 1T/h d'huile de pyrolyse hydrotraitée (CH ₂) en fonction de l'intensité du craquage catalytique	164
Tableau 22 Etude de sensibilité du coût des charges variables de la filière de référence (en €/h) en fonction du coût de l'huile de pyrolyse et de la durée de vie des catalyseurs de HDO qui influencent le coût de l'HDO. Les valeurs sont rapportées à la production d'1T/h de CH ₂ . Le cas retenu dans cette étude est obtenu avec un coût de production de l'huile de pyrolyse de 230€/T et une durée de vie des catalyseurs de HDO de 1000h ce qui correspond à un coût de l'HDO de 5460€/T _{H2} (en supposant que le coût de production de H ₂ est de 2455€/T _{H2})	168
Tableau 23 Détermination du coût maximal acceptable du craquage catalytique (en fonction de l'intensité du craquage) en comparaison avec la filière de référence. Ces coûts sont rapportés à la production d'1T/h de CH ₂	169
Tableau 24 Comparaison des conditions opératoires et des résultats obtenus à p	171
Tableau 25 Calcul du temps de séjour des vapeurs de pyrolyse dans le réacteur à lit fluidisé	199
Tableau 26 Comparaison des caractéristiques des réacteurs de pyrolyse à lit fixe et à lit fluidisé	203
Tableau 27 Calcul du coût de l'HDO à partir des données de l'étude technico-économique du laboratoire NREL [82] basé sur une filière d'une capacité de 8800 barils de bio-huiles/jour.	210

Liste des équations

Équation 1 Equation chimique de la photosynthèse	19
Équation 2 Equation chimique de la désoxygénation par craquage catalytique	37
Équation 3 Profil de température dans le réacteur de pyrolyse à lit fixe	59
Équation 4 Calcul du taux de conversion d'un réactif R (acide acétique ou guaiacol).....	69
Équation 5 Calcul de la sélectivité envers un produit P lors de la conversion d'un réactif R.....	69
Équation 6 Calcul de la concentration d'un composé i à partir de l'aire du composé i et de l'étalon interne j. Les coefficients a_{GC-MS} et b_{GC-MS} sont déterminés par étalonnage.....	73
Équation 7 Equation chimique du dosage de l'eau par la méthode de Karl Fischer	76
Équation 8 Calcul du PCS de la fraction organique liquide connaissant la teneur en eau de l'huile	77
Équation 9 Calcul du PCS à partir du PCI	77
Équation 10 Estimation de la masse d'eau théoriquement produite par combustion de l'échantillon à partir de sa teneur massique en hydrogène	77
Équation 11 Calcul du PCI à partir du PCS connaissant la teneur massique en hydrogène de l'échantillon considéré	78
Équation 12 Calcul de la proportion d'espèces possédant une masse molaire comprise dans l'intervalle de masses molaires $[M_1 - M_2]$ par intégration d'une courbe obtenue par GPC.....	78
Équation 13 Calcul du volume de l'espèce gazeuse i produite par pyrolyse flash sur un réacteur continu	81
Équation 14 Calcul du volume de l'espèce gazeuse i produite par pyrolyse flash sur un réacteur batch	81
Équation 15 Calcul de la masse totale de gaz produite par pyrolyse.....	81
Équation 16 Calcul des teneurs en nitrate imprégnés dans la biomasse à partir des analyses élémentaires	87
Équation 17 Equation chimique de la décomposition thermique d'un sel de nitrate	89
Équation 18 Equilibre chimique entre NO et NO ₂	90
Équation 19 Oxydation du carbone par le dioxyde d'azote pour la production de CO ₂ et de NO.....	92
Équation 20 Oxydation du carbone par le dioxyde d'azote pour la production de CO et de NO	92
Équation 21 Calcul de la taille de cristallites (t_c) à partir de la formule de Scherrer	127
Équation 22 Production de CO ₂ et de CH ₄ par craquage thermique de l'acide acétique	130
Équation 23 Production de cétène et d'eau par craquage thermique de l'acide acétique	130
Équation 24 Condensation cétonique de l'acide acétique en présence de catalyseurs	130
Équation 25 Calcul du taux de conversion de l'acide acétique	131
Équation 26 Formation de 4-méthyl-3-penten-2-one par condensation et déshydratation de l'acétone	134
Équation 27 Equation chimique du craquage catalytique	162
Équation 28 Equation chimique de l'hydrodésoxygénation d'une huile provenant du craquage catalytique en considérant que le produit final possède la formule brute CH ₂	162
Équation 29 Calcul du rendement du craquage catalytique couplé à l'HDO par rapport à l'huile de pyrolyse (rendement du débit 2/débit 1)	163
Équation 30 Calcul du débit massique d'huile de pyrolyse (débit 1) sur base sèche.....	163
Équation 31 Calcul du débit massique d'huile de pyrolyse (débit 1) sur base humide.....	163
Équation 32 Calcul du débit massique de dihydrogène nécessaire à l'HDO	163
Équation 33 Calcul de la valeur $I_{craquage}$ à partir du coefficient de décarboxylation (coefficient b).....	163
Équation 34 Inégalité liant les coefficients de déshydratation (coefficient a) et de décarboxylation (coefficient b)	165
Équation 35 Valeur maximale de l'intensité du craquage en fonction du ratio « déshydratation/décarboxylation » (ratio a/b)	165
Équation 36 Calcul du coût des charges variables de la filière de référence	166
Équation 37 Calcul du coût de fonctionnement de la filière de référence en fonction des débits de bio-huiles, ainsi que des débits de dihydrogène et de catalyseurs nécessaires à l'HDO	166

Équation 38 Calcul du coût de fonctionnement de la filière de référence en fonction des débits de bio-huiles et des débits de dihydrogène. Les coûts des charges variables de l'HDO (H_2 et catalyseurs) sont inclus dans le K_{HDO} (exprimé en €/T _{H2})	167
Équation 39 Calcul du coût des charges variables de la filière intégrant le craquage catalytique	168
Équation 40 Condition de viabilité économique de la filière de craquage catalytique.....	168
Équation 41 Coût de charges variables du craquage catalytique. Ce paramètre dépend du prix du catalyseur ($K_{cata\ craquage}$), de la masse mise en œuvre ($m_{cata\ craquage}$) et de sa durée de vie ($d_{cata\ craquage}$)	169
Équation 42 Définition du WHSV	169
Équation 43 Coût de charges variables du craquage catalytique intégrant la durée de vie du catalyseur, le WSV et son coût ($K_{cata\ craquage}$).....	170
Équation 44 Condition de viabilité de la filière intégrant le craquage catalytique	170
Équation 45 Condition de viabilité de la filière intégrant le craquage catalytique en fonction de la durée de vie du catalyseur, du WSV et de son coût ($K_{cata\ craquage}$)	170
Équation 46 Expression du ratio molaire O/C des bio-huiles craquées (débit 1') en fonction des coefficients stœchiométriques de déshydratation et de décarboxylation	172
Équation 47 Expression du ratio molaire H/C des bio-huiles craquées (débit 1') en fonction des coefficients stœchiométriques de déshydratation et de décarboxylation	172
Équation 48 Relation liant les ratios molaires O/C et H/C des bio-huiles craquées à l'intensité du craquage catalytique. Cette équation peut être représentée par un faisceau de droites sur un diagramme de Van Krevelen.....	172
Équation 49 Condition de viabilité économique de la filière intégrant le craquage catalytique en fonction de la durée de vie du catalyseur, du WSV et de son coût ($K_{cata\ craquage}$)	173
Équation 50 Calcul du PCS à partir de la corrélation de Channiwala en absence de soufre, d'azote et de cendres	196
Équation 51 Correspondance PCI/PCS	196
Équation 52 Estimation de la masse d'eau rejetée par combustion totale à partir de la masse d'hydrogène présente dans l'huile	196
Équation 53 Correspondance PCI/PCS à partir de la teneur massique en hydrogène	196
Équation 54 Calcul du PCI à partir de la corrélation de Channiwala	196
Équation 55 Calcul du PCI à partir de la corrélation de Channiwala	197
Équation 56 Calcul du PCI à partir de la corrélation de Channiwala	197
Équation 57 Calcul du PCI à partir de la corrélation de Channiwala en fonction des ratios molaire O/C et H/C	197
Équation 58 Equation des courbes de niveaux de densité énergétiques sur un diagramme de Van Krevelen fonction des ratios molaire O/C et H/C. Cette équation est exprimée à partir des coefficients de Channiwala	197